T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude WEILBACHER

MESURE DE LA DIFFUSIVITE THERMIQUE DES OXYDES MIXTES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM

INFLUENCE DE LA STOECHIOMETRIE ET DE LA TENEUR EN PLUTONIUM

Soutenue le 30 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	COLLONGUES	Président
	GERDANIAN CABANNES	Examinateurs
	LALLEMENT	Membre invité

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude WEILBACHER

MESURE DE LA DIFFUSIVITE THERMIQUE DES OXYDES MIXTES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM

INFLUENCE DE LA STOECHIOMETRIE ET DE LA TENEUR EN PLUTONIUM

Soutenue le 30 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	COLLONGUES	Président
	GERDANIAN CABANNES	Examinateurs
	LALLEMENT	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION :

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

I - 1 Méthode expérimentale, rappel du principe

I - 2 Dispositif expérimental

I - 3 Procédure expérimentale

I - 4 Mesures d' émissivité monochromatique

I - 5 Précision des mesures

I - 6 Echantillons - Préparations, controles

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II - 1 Résultats expérimentaux

II - 2 Diffusivité thermique

II - 3 Conductibilité thermique

II - 4 Intégrales de conductibilité

CHAPITRE III - RAPPELS THEORIQUES SUR LES DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE ET A LA DIFFUSIVITE THERMIQUE DES OXYDES REFRACTAIRES A HAUTE TEMPERATURE

III 1. CONDUCTIBILITE THERMIQUE :

III 1,1 Contribution du réseau

III 1,2 Contribution électronique

III 1,3 Contribution du rayonnement

III. 2 DIFFUSIVITE THERMIQUE :

III. 2.1 Contribution du réseau

III. 2.2 Contribution electronique

III. 2.3 Contribution du rayonnement

III. 2.4 Contribution des défauts

IV INTERPRETATION DES RESULTATS DE DIFFUSIVITE THERMIQUE

IV.1 UO_2, mono et polycristallin

IV.2 ThO_2

IV.3 $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$: influence de la stoechiométrie

IV.4 Influence de la teneur en Plutonium : effet d'ions para-magnétiques en solution sur la diffusivité thermique.

CHAPITRE V : INTERPRETATION DES RESULTATS DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE :

V.1 UO_2

V.2 ThO_2

V.3 $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$: Effet de la stoechiomètrie sur les contributions électroniques et de défauts

V.4 Influence de la teneur en Plutonium

ANNEXES :

I - CHALEUR SPECIFIQUE

II - CHAMP ELECTRIQUE INTERNE

III - INFLUENCE DE LA POROSITE

CONCLUSION :

Tableaux

Courbes

I N T R O D U C T I O N :

La conductibilité thermique est la propriété la plus importante à connaître pour fixer les performances des combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs à neutrons rapides.

Etant donné, les hautes températures de fonctionnement atteintes, dans ce type de réacteurs et les difficultés que présente une détermination directe de la conductibilité thermique, notre travail a porté :

1°) Sur la réalisation d'un appareil de mesure de la diffusivité thermique (qui permet d'accéder à la conductibilité thermique, lorsqu'on connaît la chaleur spécifique et la densité), fonctionnant dans les conditions physiques de l'irradiation, c'est-à-dire jusqu'à des températures de 2800°C, et sous atmosphère gazeuse.

2°) Sur la mesure de la diffusivité des oxydes d'actinides plus particulièrement UO_2, ThO_2 et les oxydes mixtes $(UPu)O_2$ ces derniers constituent les combustibles utilisés dans les réacteurs à neutrons rapides, actuellement en fonctionnement.

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 - METHODE EXPERIMENTALE - RAPPEL DU PRINCIPE :

La méthode retenue pour effectuer les mesures devait permettre de réaliser, assez rapidement, des mesures sous atmosphère controlée, dans un large domaine de température et d'utiliser des échantillons de petite taille et de formes variées (généralement cylindriques).

Nous avons opté pour la méthode flash. Celle-ci permet en effet, de satisfaire d'une façon simple aux conditions énumérées ci-dessus.

La méthode flash a été décrite pour la première fois par PARKER, JENKINS, BUTTLER et ABBOT (1) en 1961. Nous en rappelons brièvement le principe.

Soit un échantillon cylindrique de section égale à l'unité de surface, d'épaisseur L, maintenu à une température T.

Nous écrivons l'équation de la chaleur dans le cas de la propagation suivant une seule dimension :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad D \text{ (diffusivité thermique)}$$

avec les conditions aux limites : $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ pour $x = 0$ et $x = L$

et la condition initiale : $T(x,0) = f(x)$.

La solution est donnée par CARSLAW et JAEGER (2)

$$(1) \quad T(x,t) = //$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L f(x)\,dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[\left(- \frac{n^2 \Pi^2 Dt}{L^2} \right) \cos \frac{n\Pi x}{L} x \right] \int_0^L f(x) \cos \frac{n\Pi x}{L} dx$$

Si une impulsion d'énergie rayonnante Q est instantanément et uniformément absorbée sur une très faible profondeur g ($g \ll L$) par la face avant de l'échantillon ($x = 0$), la distribution de température à l'instant initial dans l'échantillon est représentée par : $T(x,0) = \frac{Q}{dCg} \quad 0 \leqslant x \leqslant g$

$$T(x,0) = f(x) = 0 \quad \text{pour} \quad g < x \leqslant L$$

où :
- d = densité de l'échantillon (g/cm^3)
- C = Chaleur spécifique (cal/g°C)

En utilisant l'équation (1), nous pouvons écrire :

$$T(x,t) = \frac{Q}{dCL}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(\cos\frac{n\pi x}{L})(\sin\frac{n\pi g}{L})(\frac{L}{n\pi g})\exp(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2})\right]$$

et pour $x = L$, c'est-à-dire sur la face arrière de l'échantillon dont nous suivons l'élévation de température en fonction du temps :

$$T(L,t) = \frac{Q}{dCL}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n(\sin\frac{n\pi g}{L})(\frac{L}{n\pi g})\exp(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2})\right]$$

soit en posant : $T_m = \frac{Q}{dCL}$

$$A = \frac{\pi^2 Dt}{L^2}$$

$$\frac{T(L,t)}{T_M} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\left(\sin\frac{n\pi g}{L}\right)\frac{L}{n\pi g}e^{-n^2A}$$

On peut limiter le développement aux premiers termes, par suite de la présence du facteur exponentiel e^{-n^2A} ; l'erreur introduite étant négligeable. Dans cette approximation, $\frac{n\pi g}{L} \ll 1$

puisque $g/L \ll 1$ et on peut alors écrire :

$$(2) \quad \frac{T(L,t)}{T_M} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n e^{-n^2 A}$$

Cette dernière équation est représentée sur la figure 1 (courbe en traits pleins).

A partir de l'équation (2), nous définissons le temps $t_{1/2}$, tel que :

$$\frac{T(L,\ t_{1/2})}{T_M} = 0,5$$

ce qui entraîne : $A = 1,37$

d'où on déduit :

$$D = \frac{A\ L^2}{\Pi^2\ t\ 1/2} = 0,138\ \frac{L^2}{t\ 1/2}$$

L'équation (2) suppose un cas idéal où l'échantillon ne subit aucune perte par rayonnement ou convection et où la durée de l'apport d'énergie sur la face avant peut être considérée comme quasi nulle par rapport au temps $t_{1/2}$ précédemment défini.

Si, en pratique, la première condition est impossible à réaliser à haute température (ou ne peut supprimer les pertes par rayonnement) la seconde peut être très approchée, grâce à l'utilisation d'un laser.

Le problème des corrections dues à une durée non négligeable de l'apport d'énergie a été largement traité (3) (4), on conçoit, que si la durée de l'apport d'énergie est non négligeable l'élévation de température de la face arrières, va être retardée. Les références (3) et (4) définissent, un temps de montée caractéristique, t_c, pour un échantillon de diffusivité thermique D, et d'épaisseur L : // $tc = \frac{L^2}{\Pi^2 D}$.

Ces auteurs ont ensuite étudié, l'influence de la durée d'apport d'énergie τ , sur la valeur du demi temps de montée de la face arrière t 1/2, pour des échantillons dont la valeur de la diffusivité thermique était connue.

Leurs résultats sont reportés sur la figure (2). On peut remarquer que $t_{1/2}$ dépend non seulement de la durée, mais également de la forme de l'impulsion d'énergie.

Avec le laser utilisé pour nos expériences $\tau \sim 150$ µS, le temps caractéristique correspondant à une valeur moyenne de diffusivité des oxydes ($D \sim 5 \times 10^{-2}$ cm^2 S^{-1}) est de l'ordre de 0,2 seconde pour des échantillons de 1 mm d'épaisseur, ce qui conduit à :

$$\frac{\tau}{t_c} \sim \frac{1,5 \times 10^{-4}}{2 \times 10 - 1} \sim 7,5 \times 10^{-4}$$

L'examen de la figure 2 montre que $t_{1/2}/t_c \sim 1,37$ et qu'aucune correction ne doit être utilisée dans notre cas.

Le problème des pertes par rayonnement a été traité par de nombreaux auteurs, mais seul COWAN (5) et (6) a tenu compte de l'effet combiné des pertes par rayonnement et par convection.

La courbe de correction proposée par COWAN (figure 3) donne la valeur du paramètre A de l'expression :

$$D = \frac{A L^2}{\Pi^2 t_{1/2}}$$

en fonction des pertes subies par l'échantillon pertes caractérisées par le rapport des températures de la face arrière aux instants $5\, t_{1/2}$ et $t_{1/2}$: $A = \int \left\{ \frac{T(L, 5\, t_{1/2})}{T(L, t_{1/2})} \right\}$

Afin de vérifier cette formule, nous avons effectué une série de mesures de diffusivité thermique sur des échantillons d'UO_2 d'épaisseur différente portés à la même température ($\sim$ 1500°C puis $\sim$ 2000°C).

Les résultats obtenus sont indépendants de l'épaisseur des échantillons, ce qui confirme la validité de la formule de correction de COWAN.

La forme des élévations de température de la face arrière dans le cas de pertes non négligeables est reportée sur la figure (1) (courbe en tireté).

I. 2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Le dispositif expérimental comprend essentiellement trois parties : une enceinte de chauffage comportant le porte-échantillon, une source d'énergie instantanée et un dispositif permettant de mesurer avec précision l'élévation de température de la face arrière de l'échantillon (figure 4) (figure 5).

Le procédé de chauffage par induction à haute fréquence a été retenu comme étant le mieux adapté au domaine de hautes températures visées et aux essais sous gaz (générateur S.E.F. puissance 12 KVA. D'un emploi facile, ce procédé permet des variations de température rapides.

FOUR A INDUCTION :

L'enceinte de chauffage (figure 6), entièrement réalisée par les services techniques du C.E.N. de FONTENAY AUX ROSES, est constituée d'un cylindre à double paroi placé horizontalement. La face avant sert de porte d'accès au four et sur la face arrière se trouvent les passages électriques H.F. et l'orifice de pompage. Perpendiculairement à l'axe du four, sont fixés deux "tunnels optiques" servant de support au porte-échantillon et dont

les extrémités sont obturées par des quartz transparents. Les deux tunnels optiques ainsi que l'enceinte principale sont à double paroi entre lesquelles circule de l'eau sous pression. Les entrées de gaz sont placées à l'extrémité des tunnels optiques.

Au début, de nos expériences, nous avons été gênés par des phénomènes de "claquage" entre la spire et le porte-échantillon. Nous avons résolu ce problème en adaptant un transformateur d'impédance entre le générateur et la spire, qui abaisse la tension aux bornes de la spire et nous a également permis d'atteindre des températures plus élevées, de 200 à 300°C.

PORTE-ECHANTILLON :

Il est constitué par un ensemble de deux cylindres en graphite, dont l'intérieur est recouvert de carbure de Niobium ; deux petites couronnes en NbC comportant un rodage, reçoivent l'échantillon et sont placées à l'intérieur des cylindres en graphite. L'ensemble est maintenu dans l'axe des tunnels optiques par un système de cylindres en alumine et en carbure de Niobium (figure 7).

Le carbure de Niobium n'a été choisi qu'après de nombreuses et infructueuses tentatives pour trouver un réfractaire ne réagissant pas avec les oxydes à haute température et étant stable sous atmosphère modérément oxydante ou réductrice : dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé un mélange argon-CO, CO_2.

Nous avons d'abord essayé des porte-échantillons en métaux réfractaires (W, M_o, T_a). Nous avons constaté, au delà de 2 000°C, une diffusion très rapide du métal dans l'oxyde, entraînant des mesures de diffusivité erronnées. Nous avons donc abandonné ces métaux. Seul le Niobium semble ne pas trop réagir avec les oxydes. Nous avons fait sur UO_2 certaines mesures jusqu'à 2000,

2200°C dans un porte-échantillon en Niobium et les points expérimentaux obtenus étaient en bon accord avec les valeurs mesurées par la suite,

Nous avons ensuite essayé un porte-échantillon en UO_2 entouré d'un cylindre en W, pour permettre le couplage HF, notre générateur n'étant pas muni d'un variateur de fréquence, nous avons également abandonné ce type de porte-échantillon, très sensible au choc thermique et se détériorant rapidement au-delà de 2 000°C par diffusion d'UO_2 dans le cylindre en W.

Nous avons alors essayé le carbure de Niobium. Ce matériau a un point de fusion élevé (3500°C), nettement supérieur à celui des oxydes que nous avions à étudier ; il est d'autre part remarquablement stable sous atmosphère réductrice et relativement facile à obtenir. Nous avons donc réalisé le porte-échantillon décrit, ci-dessus, qui nous a permis d'effectuer des mesures jusqu'à 2750°C, sans noter de modifications des caractéristiques physiques des échantillons.

SOURCE LASER :

La source d'énergie instantanée utilisée pour notre montage est un laser CGE au verre dopé au néodyme (λ = 1,06 μ m) d'une énergie de 15 joules, et dont le temps d'impulsion est de 150 μ s,

Le laser a été préféré au flash pour diverses raisons et, en particulier, parce que le temps d'impulsion est beaucoup plus bref que celui du flash (500 m s), et parce que toute l'énergie est concentrée dans un faisceau de rayons parallèles monochromatiques, ce qui supprime toute erreur éventuelle due à une variation de la profondeur d'absorption du faisceau avec la longueur d'onde,

L'énergie fournie doit être suffisante pour que l'élé-

vation de température ΔT soit mesurable, compte tenu des pertes par rayonnement et de la chaleur spécifique de l'échantillon :

$$Q \text{ (laser)} = 5\varepsilon\sigma T^3 \Delta T + mC\Delta T$$

SOIT : $\Delta T \simeq$ 10°C (valeur maximum observée généralement),

OU : S = Surface de l'échantillon
ε = émissivité
σ = Constant de Stefan
T = Température à l'équilibre
m = Masse de l'échantillon
C = Chaleur spécifique de l'échantillon.

L'énergie du faisceau incident laser est mesurée par un millijoulemètre, une lame semi-réfléchissante de coefficient de réflexion connu étant interposée entre le laser et l'échantillon.

L'adjonction de lentilles permet éventuellement de focaliser le faisceau laser (diamètre = 12 mm) sur la surface de l'échantillon (diamètre = 6 à 7 mm),

DISPOSITIF DE MESURE DE LA TEMPERATURE :

La mesure de la température pose deux problèmes :
1°) - Un problème de sensibilité, Nous devons détecter des variations de température d'environ 10°C sur un échantillon dont la température est de l'ordre de 2000°C,

$$\frac{\Delta T}{T} \simeq \frac{10}{2000} \simeq 0{,}5\ \%$$

2°) - Un problème de temps de réponse des appareils de mesure : le détecteur doit reproduire sans aucune modification, sous peine de résultats erronés, les variations de température de l'échantillon en fonction du temps, Le détecteur doit donc avoir le temps de réponse le plus bref possible,

La température de l'échantillon est mesurée sur la face arrière à l'aide d'un pyromètre infrarouge à lecture directe (thermodot TD 9 H, gamme de température 1 000°C à 4 800°C, bande spectrale 0,8 ± 0,1 μm, temps de réponse 30 ms).

Etant donné le temps de réponse important du pyromètre, l'écart de température correspondant à l'apport d'énergie du laser ne peut être enregistré que par des détecteurs à temps de réponse plus bref, soit des photo-diodes (OAP 12 - RTC)+, des cellules photo-résistantes (ORP 10 - RTC) sensibles dans l'infrarouge, ou des photo-multiplicateurs (150 CVP-RTC), le choix des différents détecteurs étant fonction de la température de l'échantillon. Nous utilisons essentiellement les photo-multiplicateurs. Ils présentent, en effet, sur les cellules les avantages suivants :

a) un temps de réponse très bref,

b) une sensibilité moindre aux parasite électriques

c) des caractéristiques moins sensibles aux fluctuations de température ambiante,

d) un gain énorme qui dispense de l'amplification du signal et évite toute distorsion du signal dû à une chaîne amplificatrice.

Nous plaçons en avant du photomultiplicateur un filtre interférentiel (λ = 0,8 ± 0,2 µm), afin d'éviter toute perturbation du signal due à l'éclairage artificiel des laboratoires.

Nous pouvons ainsi effectuer des mesures dans le domaine de température allant de 750 à 2 800°C.

Pour supprimer les parasites électriques, dus principalement au générateur H.F. ; nous utilisons un dispositif mécanique modulant le faisceau lumineux issu de la face arrière de l'échantillon. Le signal électrique alternatif (600 Hz) délivré par le photo-multiplicateur est envoyé sur un filtre sélectif accordé sur 600 Hz, puis amplifié et envoyé sur l'entrée verticale d'un

+ Radiotechnique Compelec

oscilloscope (tiroir 1 A7 ou O Tektronix). Le signal obtenu sur l'écran de l'oscilloscope est photographié par une caméra polaroïd :

- Le déclenchement du balayage horizontal est obtenu par le déclenchement du laser ;
- un thermocouple utilisé comme antenne est placé entre le laser et l'échantillon ;
- le tir laser provoque un parasite électrique qui est reçu par l'antenne et qui déclenche le balayage de l'oscilloscope.

Nous utilisons, également, un générateur H.F, avec lequel nous modulons l'intensité du faisceau de l'oscilloscope à une fréquence égale à celle des parasites électriques prépondérant , ce qui est équivalent à une intégration des parasites sur une période.

Le signal obtenu est formé de pointillés dont l'espacement dans le temps est connu et permet une mesure précise des demi-temps de montée du signal.

Ce procédé permet une suppression quasi totale de l'influence des parasites.

En outre, comme seules les variations de température nous intéressent, nous appliquons une tension continue délivrée par une alimentation stabilisée, en opposition avec la tension continue délivrée par le photomultiplicateur à l'équilibre de température de l'échantillon, de façon à pouvoir travailler sur les sensibilités les plus faibles de l'oscilloscope (de 2 à 100 mV/cm).

Des exemples d'enregistrement des montées en température sont donnés sur la figure (8).

I. 3 PROCEDURE EXPERIMENTALE :

La mise en place de l'échantillon étant effectuée nous mettons en fonctionnement le système de chauffage, qui permet d'atteindre rapidement (10 à 15 mm) la température de mesure. L'opérateur recherche alors la sensibilité maximum du photomultiplicateur, en réglant la tension appliquée, ou en diaphragmant, éventuellement, l'ouverture située entre le photomultiplicateur et l'échantillon.

L'opérateur cherche, ensuite, à minimiser l'importance des parasites électriques altérant le signal en accordant la fréquence de modulation du générateur HF à celle des parasites.

Il ne reste alors qu'à effectuer un "tir" pour régler les sensibilités de l'oscilloscope (mV / cm et ms / cm) avant de mettre en place la caméra et d'effectuer le tir réel.

Le dépouillement de l'enregistrement se limitera à la mesure de $t_{1/2}$ et du rapport $T(5\,t_{1/2}) / T(t_{1/2})$.

I. 4 DETERMINATION PREALABLE DE L'EMISSIVITE MONOCHROMATIQUE ($\lambda = 0{,}2\ \mu$ m) DES ECHANTILLONS :

La mesure de la température d'un échantillon à l'aide d'un pyromètre optique monochromatique nécessite la connaissance de son émissivité monochromatique.

Dans ce but, nous effectuons la manipulation suivante :

- Nous prenons un échantillon d'une quinzaine de mm de longueur et d'environ dix mm de diamètre,

- nous perçons dans cet échantillon un trou de trois mm de diamètre et d'une dizaine de mm de profondeur,

L'ensemble est placé dans le porte-échantillon puis chauffé.

- Nous mesurons, alors, la température d'une part, en visant le fond du trou, d'autre part, en visant les bords de l'échantillon de part et d'autre du trou. L'émissivité est ajustée, de façon à lire, la même température dans le trou et sur les bords.

Les quartz utilisés sont spécialement traités, (dépôt antiréfléchissant sur les deux faces) et ont un coefficient de transmission de l'ordre de 99 %. De plus, nous avons effectué des vérifications en interposant des quartz supplémentaires entre l'échantillon et le pyromètre ; les variations des lectures de températures étaient négligeables.

Pour déceler les modifications apportées par l'atmosphère de l'enceinte aux mesures de températures, nous avons effectué des manipulations en faisant varier la pression du gaz de l'enceinte (du vide primaire à une atmosphère), les variations de température introduites étaient, elles aussi, négligeables).

Pour UO_2, l'émissivité monochromatique ($\lambda = 0,8 \mu m$) mesurée est voisine de 0,6 et décroit très légèrement avec la température de 1 000 à 2 000°C.

Enfin, pour tester l'étalonnage du pyromètre, nous avons effectué une série de mesures de points de fusion sur des métaux; après avoir déterminé leur émissivité monochromatique : Fe, Ti Nb.

I. 5 PRECISION DES MESURES :

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée au 1/100 mm.

SOIT : $\frac{\Delta L}{L} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} \simeq 10^{-2}$

L'erreur relative commise sur la mesure des demi - temps de montée est de l'ordre de 5 %.

Enfin, le rapport des températures aux instants $5\ t_{1/2}$ et $t_{1/2}$ est mesuré à 5 % près, ce qui entraîne une erreur de l'ordre de 5 % sur la valeur de A,

L'erreur relative sur D est donc estimée à :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{2\Delta L}{L} + \frac{\Delta t_{1/2}}{t_{1/2}} = 12\ \%$$

Enfin, nous pouvons estimer l'incertitude sur les températures mesurées à $\pm$ 20°C.

REMARQUE :

Nos résultats ont été complétés par des mesures effectuées d'une part par la méthode d'Angström (7) entre 500 et 800°C, d'autre part par la méthode de Cowan (7) entre 1 000 et 2 000° C. Les deux types de mesures sont effectuées sous vide, avec une précision comparable à celle de la méthode Flash.

L'accord entre les mesures, ou leur extrapolation, obtenues par les trois méthodes est excellent,

I. 6 ECHANTILLONS-PREPARATION-CONTROLES :

PREPARATION :

Les échantillons de dioxyde de Thorium et de dioxyde d'Uranium utilisés pour les mesures de diffusivité thermique ont été préparée au CEN de GRENOBLE, Les échantillons d'oxydes mixtes $UPuO_2$ ont été préparés au CEN FONTENAY et au TUI KARLSRUHE,

Tous les échantillons, à l'exception des monocristaux d'UO_2, sont obtenus par frittage, généralement à 1 700°C sous atmosphère d'Argon hydrogène,

La densité hydrostatique de tous les échantillons a été mesurée,

Nous avons vérifié que les écarts à la stoechiométrie ne variaient pas au cours des expériences, soit par mesure du paramètre cristallin, soit par analyse thermogravimétrique, la composition U, $PuO_{2,00}$, servant alors de repère gravimétrique dans les conditions standards (8), la précision de ces déterminations de la stoechiométrie est estimée à $\pm$ 5/1000).

Les teneurs isotopiques étaient fixées avant la préparation des échantillons (ce dernier point concerne les oxydes mixtes $UPuO_2$.

Les dimensions requises des échantillons (lamelles de diamètre compris entre 5 et 10 mm et d'épaisseur voisine du millimètre) étaient obtenues soit directement par frittage, soit par tronçonnage de cylindres d'environ 15 mm de long, préalablement frittés.

Les manipulations sur les monocristaux ont été effectuées sur des échantillons généralement non cylindriques (éclats) dont les faces utilisées pour les mesures étaient redressées, de façon à avoir un parallélisme de l'ordre de 1/100e.

Les échantillons utilisés pour les mesures présentaient les mêmes structures micrographiques, taille des grains, taille, forme et répartition de porosité similaires.

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II,1 RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II,1 - 1 Diffusivité thermique :

Nous avons reporté nos résultats de diffusivité thermique sur les courbes (9) à (13), sans effectuer la correction relative aux variations d'épaisseur des échantillons sous l'effet de la dilatation thermique.

Nous avons, en outre, reporté les valeurs de diffusivité thermique dans les tableaux 2 à 10, en indiquant les densités et les stoechiométries des échantillons (ces valeurs figurent à nouveau dans les tableaux 11 à 29).

II,1 - 2 Conductibilité thermique :

Rappelons que $K = D\ d\ C$ où :

- D est la diffusivité thermique (en $cm^2\ S^{-1}$)
- d est la densité mesurée des échantillons (en g/cm^3)
- C la chaleur spécifique par gramme (en J/g°C)

Les valeurs de C que nous avons utilisées sont définies dans l'Annexe I.

Les valeurs de K calculées sont reportées dans les tableaux 1 à 10.

Pour calculer K, nous avons tenu compte des variations de la densité avec la température, et les valeurs de diffusivité thermique ont été corrigées pour tenir compte de la dilatation thermique :

- $D_{corr} = D_{mes}\ (1 + 2,\alpha T)$
- $d_{corr} = \dfrac{d(o)}{1 + 3\alpha T}$

où α est le coefficient de dilatation thermique (49) et T est exprimé en degrés celsius.

Nous avons tracé les courbes de conductibilité thermique en fonction de la température pour UO_2 mono (figure 14) et polycristallin (figure 15), pour ThO_2 (figure 16), pour $(U_{0,8}\ Pu_{0,2})\ O_{2-x}$ (figure 17), avec $0 \leqslant x \leqslant 0,1$ et pour PuO_2 (figure 18).

Remarquons que les résultats de H,E SCHMIDT reportés sur la figure 17 ont été obtenus en utilisant des valeurs de C différentes des nôtres.

II,1 - 3 Intégrales de conductibilité :

Le but de notre étude étant de déterminer les performances thermiques hors pile des combustibles pour réacteurs à neutrons rapides, nous avons rassemblé dans les tableaux (11) à (29) les valeurs des intégrales de conductibilité définies par :

$\int_{500}^{T_f} KdT$ (où T_f est la température de fusion) des combustibles étudiés U_y, $Pu_{1-y}O_2$.

Les valeurs de K indiquées dans ces tableaux ont été lisées par ordinateur à partir des résultats expérimentaux.

La courbe de lissage de K étant un polynome en T^6.

CHAPITRE : III

RAPPELS THEORIQUES SUR LES DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE ET A LA DIFFUSIVITE THERMIQUE DES OXYDES REFRACTAIRES A HAUTE TEMPERATURE.

III. 1 CONDUCTIBILITE THERMIQUE :

On admet généralement que la conductibilité thermique peut se décomposer en plusieurs termes, dus respectivement au réseau, aux électrons et trous, ou encore au rayonnement.

Le terme de réseau est prépondérant dans le domaine de température allant de 500 à 1 500°C du moins pour nos échantillons, le terme électronique et le terme de rayonnement n'ayant généralement d'influence importante qu'au-delà de cette température.

III,1 - 1 Contribution du réseau :

Le terme de réseau de la conductibilité thermique, peut généralement s'écrire sous la forme :

$$(3) \qquad Kr = \frac{1}{A + B\,T} \quad (T \text{ en } K)$$

où :

- A est indépendant de la température et rend compte des intéractions phonons- défauts de réseau (19) ou du cristal (joint de grains) et phonons- impuretés (20), le terme BT rendant compte des intéractions phonons - phonons (21)

Certains auteurs suggèrent pour Kr une expression de la forme :

$$(4) \qquad Kr = \frac{1}{A + BT + CT^2}$$

L'existence du terme en T^2 étant justifié, soit par des processus de collisions à quatre phonons accoustiques (15), soit par des processus de collisions faisant intervenir les phonons optiques (16), soit à partir de considérations thermodynamiques (17), soit encore en séparant les chaleurs transportées par les phonons longitudinaux et transversaux,

Les expressions (3) ou (4) sont assez bien vérifiées par les résultats expérimentaux au moins dans un domaine de température Θ_D (Température de Debye) $< T <$ 2 000°C.

A très haute température, pour les corps présentant une conductibilité thermique électronique, ou pour les corps présentant des taux non négligeables de lacunes créées par activation thermique, il est certain que l'approximation selon laquelle le terme A serait indépendant de la température, ne doit plus être vérifiée et qu'il est d'autre part, nécessaire de tenir compte du processus d'intéraction phonons-électrons, et les expressions :

$$Kr = \frac{1}{A + BT} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{A + BT + CT^2}$$

ne peuvent plus être utilisées pour calculer les libres parcours moyens correspondants aux processus phonons-phonons ou phonons-impuretés ; il conviendrait d'ajouter deux termes correspondants respectivement aux intéractions phonons-lacunes et phonons-électrons. Le terme A pourrait alors prendre la forme :

$$A = Ao + \alpha e^{-\frac{Ed}{kT}}$$

où Ed représente l'énergie de formation des lacunes et α la section efficace de capture des phonons par les lacunes.

La conductibilité de réseau s'écrit alors :

$$(5) \qquad Kr = \frac{1}{A + \alpha e^{-\frac{Ed}{kT}} + BT + f(T)}$$

f (T) correspondant au terme d'interaction électrons-phonons, pour lequel certains auteurs (22 à 26) ont proposé des expressions analytiques.

Il est donc dangereux de chercher à interpréter la conductibilité thermique de réseau avec les seuls termes d'impuretés (A) et d'intéractions phonons-phonons (BT) puisqu'il faut tenir compte d'un nombre même faible d'électrons ou de lacunes.

Dans l'approximation :

$$Kr = \frac{1}{A + \alpha e - \frac{Ed}{kT} + BT + f(T)}$$

Si nous négligeons f (T) et en supposant que même à très haute température, $A + BT \gg \alpha\, e^{-\frac{Ed}{kT}}$ ce qui revient à admettre que le terme de lacunes est un simple terme correctif on peut écrire :

$$(6) \quad Kr \simeq \frac{1}{A + BT\left(1 + \frac{\alpha}{A + BT} e^{-\frac{Ed}{kT}}\right)} \simeq \frac{1}{A + BT} - \frac{\alpha}{(A + BT)^2} e^{-\frac{Ed}{kT}}$$

L'apparition d'un terme correctif négatif à l'expression classique de 1 / A + BT de la contribution du réseau, peut donc être justifiée ; nous en trouverons une illustration expérimentale lors de l'étude d'UO_2.

III,1 - 2 Contribution électronique à la conductibilité thermique :

Le terme électronique de la conductibilité thermique, rend compte du transfert d'énergie calorifique dans un cristal par les électrons et par les trous.

On peut écrire (26) (27) le terme électronique sous la forme :

$$(7)\quad Ke = 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 \sigma_e T \left[1 + 2\frac{\sigma_p \sigma_n}{\sigma_e^2}\left(2 + \frac{Eg}{kT}\right)^2\right]$$

où :

- σ_e = conductibilité électrique totale
  $= \sigma_p$ (trous) + σ_n (électrons)
- k = Constante de Boltzmann
- e = charge de l'électron
- Eg = énergie d'activation déterminée par les mesures de conductibilité électrique (largeur de bande interdite),
- T en K

Dans un cristal semi-conducteur fortement dopé où un seul type de porteur assure le transfert d'énergie calorifique on a, par exemple :

$\sigma_p \gg \sigma_n$ d'où $\sigma_e \sim \sigma_p$ et, par suite : // (8) $Ke \simeq 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 \sigma_e T$

et l'on retrouve ainsi la loi de WIEDEMANN - FRANTZ

Par contre, pour un semi-conducteur intrinsèque σ_n et σ_p sont du même ordre de grandeur ; les termes :

$\frac{\sigma_p \sigma_n}{\sigma_e^2}$ et surtout : $\left(2 + \frac{Eg}{kT}\right)^2$ peuvent être importants, si bien qu'on peut alors écrire :

$$(9)\quad Ke \sim 4\left(\frac{k}{e}\right)^2 T \frac{\sigma_p \sigma_n}{\sigma_e}\left[2 + \frac{Eg}{kT}\right]^2$$

Dans ce processus, l'énergie calorifique est transférée dans le cristal de la façon suivante :

L'énergie calorifique donne lieu à la création de paires électrons-trous, ces paires diffusent sous l'effet du gradient thermique, et se recombinent au cours de la diffusion en restituant l'énergie qui a servi à leur création.

A haute température, un nombre non négligeable de paires peuvent se recombiner, sur les défauts du réseau avant d'avoir diffusé, un terme correctif proportionnel à la concentration en défaut doit alors apparaître, proportionnel à la concentration en défauts, c'est-à-dire à exp - Ed/ KT, comme pour la contribution de réseau (formule (6)).

III,1 - 3 Contribution du rayonnement à la conductibilité thermique

L'énergie par unité de volume due au rayonnement d'un corps noir à la température T est donnée par l'expression :

$$E_R = \frac{4 \sigma n^3 T^4}{C} \qquad (10)$$

où :

- σ = constante de STEFAN
- n = indice de réfraction
- c = célérité de la lumière

T en K

La chaleur spécifique, par unité de volume correspondant à l'énergie Er est alors donnée par l'expression :

$$C_r = \frac{\partial E_R}{\partial T} = 16 \frac{\sigma n^3 T^3}{C}$$

Ce qui conduit à une conductibilité thermique due au rayonnement égale pour un corps noir à :

$$K_R = \frac{16}{} \sigma \frac{n^3 \ T^3}{C} \times \frac{1}{3} \left(\frac{C}{n} \right) \lambda_R$$

SOIT :

$$(11) \qquad Kr \simeq \frac{16}{3} \sigma \ n^2 \ T^3 \ \lambda_R$$

où λ_R est le libre parcours moyen des photons, dans le matériau considéré.

Comme nous verrons plus loin, cette contribution est négligeable pour l'ensemble des oxydes que nous avons étudiés.

III.2 DIFFUSIVITE THERMIQUE :

Quelle que soit la nature de la contribution de la conductibilité thermique, on peut écrire :

$$(12) \qquad K = \frac{1}{3} \ C_o \ V \ \lambda$$

où C_o V et λ représentent pour chaque type de porteurs (phonons électrons, photons), respectivement :

- La chaleur spécifique par unité de volume
- La célérité dans le matériau considéré
- Le libre parcours moyen.

L'expression :

$$(13) \qquad D = \frac{1}{3} \ V \ \lambda$$ représente la diffusivité thermique ;

Aux diverses contributions à la conductibilité thermique, étudiées précédemment, correspondent donc des contributions de même nature à la diffusivité thermique,

Nous allons chercher à préciser la forme analytique de ces diverses contributions,

III.2 1 Contribution du réseau :

Dans le domaine des moyennes températures, la chaleur spécifique de réseau est généralement constante, ne varie que très peu avec la température,

SOIT : $C_r = a + bT$ avec $bT \ll a$

Rappelons que C désigne la chaleur spécifique par gramme.

On peut donc écrire :

$$D_r = \frac{K_r}{dC_r}$$

où D est la densité du matériau considéré

Soit : $D_r(T) = \dfrac{1}{d\,(A + BT)\,(a + bT)}$ (en négligeant les variations de d avec la température),

$$= \frac{1}{d\left[Aa + (Ba + Ab)T + bBT^2\right]}$$

Nous verrons que, dans ce domaine de Température, le terme bBT^2 est généralement négligeable, Soit :

$$(14)\quad D_r = \frac{1}{d\left[Aa + (Ba + Ab)T\right]} = \frac{1}{A' + B'T}$$

Désignons par λ le libre parcours moyen des phonons, on admet, dans ce domaine de température que, pour la diffusivité comme pour la conductibilité thermiques, ce sont les interactions phonons-phonons, et phonons-impuretés (et défauts de réseau) qui sont prépondérantes. On a donc :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_p}$$

où : λ_p et λ_i correspondent respectivement à ces deux types d'intéractions,

On admet que λ_i est indépendant de T, ce qui est vraisemblable tant que le taux d'impuretés et de défauts reste faible et que λ_p décroit en 1/T dans le domaine des températures moyennes (20, 21).

L'identification des formules (13) et (14) donne :

$$\frac{1}{3} V\lambda = \frac{1}{A' + B'T} \quad \text{d'où :}$$

$$A' = \frac{3}{V\lambda_i}$$

$$B' = \frac{1}{T} \times \frac{3}{V\lambda_p}$$

A très haute température, ces formules ne sont plus valables : il y a lieu de tenir compte des intéractions, phonons-lacunes, et éventuellement de processus de collisions à quatre phonons, ou faisant intervenir les phonons optiques.

III,2 - 2 Contribution électronique :

Nous pouvons attribuer à une paire (n, p) une énergie de formations Eg, comme elle a été définie dans la relation (7) soit une énergie E_e par unité de volume égale à $N E_g$, où N représente le nombre de paires (n,p) par unité de volume. On a :

$$N = N_o \quad (kT)^{3/2} \; e^{-\frac{Eg}{kT}}$$

SOIT : $$E_e = N_o \quad Eg \; (kT)^{3/2} \; e^{-\frac{Eg}{kT}}$$

d'où on déduit la chaleur spécifique Ce par unité de volume :

$$C_e = \frac{\partial E_e}{\partial T} = N_o \quad Eg \; (kT)^{1/2} \quad e^{-\frac{Eg}{kT}} \left[\frac{Eg}{T} + \frac{3}{2} \; k \right]$$

Or, la contribution électronique à la conductibilité s'écrit :

$$(9) \quad Ke \sim 4 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \quad \frac{\sigma p \; \sigma n}{\sigma e} \quad \left[2 + \frac{Eg}{kT} \right]^2$$

et on a les relations :

$$\sigma_p = ep \, \mu_p$$

$$\sigma_n = en \, \mu_n$$

où p, n, μ_p et μ_n représentent respectivement les concentrations et les mobilités des trous et des électrons.

On en déduit pour un semi conducteur intrinsèque :

$$De = \frac{Ke}{C_e} = 2e \left[\frac{kT}{e}\right]^2 \left(\frac{\mu_n \mu_p}{\mu_n + \mu_p}\right) \frac{\left[2 + \frac{Eg}{kT}\right]^2}{\left[\frac{3}{2} + \frac{Eg}{kT}\right] Eg}$$

La quantité :

$\frac{\mu_n \mu_p}{\mu_n + \mu_p}$ est appelée μ^* ou mobilité ambipolaire,

$$De = \frac{2e}{Eg} \left[\frac{kT}{e}\right]^2 \mu^* \frac{\left[2 + \frac{Eg}{kT}\right]^2}{\left[\frac{3}{4} + \frac{Eg}{kT}\right]}$$

Si on attribue aux paires (n, p) une vitesse moyenne égale à la vitesse d'agitation thermique $Ve = \sqrt{\frac{3\,kT}{m^*}}$ avec $m^* = \frac{mn\ \ mp}{mn + mp}$

où m^*, m_n et m_p sont les masses ambipolaire, de l'électron et du trou) nous trouvons la forme classique :

$$De = \frac{1}{3} \quad Ve\ \lambda\ e$$

Si on pose :

$$\lambda_e = \frac{2\ m^{*1/2}}{3^{1/2}\ Eg\ e} (kT)^{3/2} \mu \frac{\left[2 + \frac{Eg}{kT}\right]^2}{\left[\frac{3}{2} + \frac{Eg}{kT}\right]}$$

III,2 - 3 Contribution du rayonnement :

La contribution du rayonnement à la diffusivité thermique peut s'écrire :

$$D_R = \frac{K_R}{C_R} = \frac{1}{3}\left(\frac{C}{n}\right)\lambda_R$$

cf. formule (11)

Toutefois, l'utilisation de cette formule doit se faire avec précautions. En effet, pour les matériaux présentant une conductibilité de rayonnement K_R non négligeable, on obtient des valeurs de D_R anormalement élevées : ainsi pour $\lambda_R \sim 1$ µm $D_R \sim 10^5$ cm^2 sec^{-1}.

Par ailleurs, il y a lieu, en toute rigueur de ne pas utiliser une valeur constante pour λ_R, mais de tenir compte de ses variations avec la température et avec la longueur d'onde du rayonnement concerné ; en ce qui concerne ce dernier point, seuls les rayonnements partiellement absorbés dans le matériau peuvent engendrer une énergie calorifique, amenant ainsi une contribution effective à K_R et D_R, alors qu'ils interviennent peu dans les mesures optiques : les valeurs de λ_R provenant de ces dernières mesures ne sauraient donc s'appliquer au calcul de K_R et D_R.

Enfin, λ_R varie considérablement avec la porosité (28) et pratiquement 3 % de porosité dans un échantillon diviserait λ_R donc D_R et K_R par un facteur 10.

III.2 - 4 Contribution des défauts :

A très haute température l'agitation thermique crée des défauts qui, comme nous l'avons remerqué, vont amener une modification des termes de la contribution du réseau, mais vont en outre, avoir une influence notable sur la contribution électronique, tout au moins pour les oxydes semi conducteurs que nous avons étudiés en particulier, les défauts vont jouer le rôle de pièges pour les paires d'électrons-trous),

a) Contribution des défauts à la diffusivité thermique :

Nous désignons par E_d, l'énergie de formation des défauts (lacune d'oxygène ou de métal) dans le cristal (cf. formule 5).

La concentration en défauts est donnée par l'expression :

$$\gamma_d = N_g \; e^{-\frac{Ed}{kT}}$$

à laquelle correspond une chaleur spécifique par unité de volume due aux défauts :

$$C_d = \frac{\partial (\gamma_d \, Ed)}{\partial T} = \frac{Nd \; Ed}{kT^2} \; e^{-\frac{Ed}{kT}}$$

Nous pouvons supporter en première approximation que la vitesse moyenne des défauts est donnée par :

$$Vd = \sqrt{\frac{3\,kT}{M^*}}$$

où :

- $M^{*-1} = m^{-1} + M^{-1}$
- m = masse d'un atome d'oxygène
- M = masse d'un atome de métal,

Nous pouvons d'autre part, mettre le libre parcours moyen correspondant aux défauts sous la forme :

$$\lambda_d = \lambda_{\circ\, d} \; g(T)$$

ce qui conduit à un terme correspondant en conductibilité thermique

$$Kd = \frac{1}{3} \frac{Nd\ Ed}{kT^2} e^{-\frac{Ed}{kT}} X \left(\frac{3\ kT}{M^*} \right)^{1/2} \lambda_{od}\ g\ (T)$$

et en diffusivité thermique :

$$Dd = \frac{1}{3} \frac{\lambda_{od}}{} \left(\frac{3\ kT}{M^*} \right)^{1/2} g(T)$$

b) Rôle limitatif des défauts :

Nous avons vu précédemment (paragraphe III,1 - 1) que les défauts introduisent dans la contribution du réseau un terme négatif, Examinons maintenant leur influence sur la contribution électronique ,

- Si une paire (n, p) se recombine sur un défaut avant d'avoir pu diffuser, sa contribution à la chaleur spécifique électronique sera nulle, de même que sa contribution à la conductibilité thermique électronique,

La présence de défauts (lacunes) diminue donc à la fois la chaleur spécifique électronique et la diffusivité thermique électronique, donc la conductibilité thermique électronique,

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS DE DIFFUSIVITE THERMIQUE INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE LA STOECHIOMETRIE ET DE LA TENEUR EN PLUTONIUM (Moyennes températures)

IV. 1 UO_2 :

Sur la figure 9, nous avons reporté nos résultats de diffusivité thermique (sans correction de dilatation thermique).

Le monocristal a une diffusivité thermique supérieure à celle du polycristal, l'écart diminuant lorsque la température s'élève, les deux courbes se rejoignent vers 2200°C.

Entre 773 et 1973 K, nos résultats peuvent se mettre sous la forme :

- monocristal $D^{-1} = (4,5 \pm 1,5) + (70 \pm 5)\ 10^{-3}\ T$

- polycristal $D^{-1} = (8 \pm 3) + (83,2 \pm 5)\ 10^{-3}\ T$

avec T en K
D en $cm^2\ sec^{-1}$

Comme on pouvait le prévoir, la présence des joints de grains et la teneur probablement plus élevée en impuretés dans le polycristal entraînent une augmentation notable du terme constant A' des relations précédentes, qui traduit, rappelons-le les intéractions phonons-impuretés.

Au-delà de 1973 K, la diffusivité thermique mesurée est supérieure aux valeurs calculées.

Nous n'avons pas cherché à calculer une loi de variation de Dmes pour tout l'ensemble de température, car l'écart Dmes - Dcal est faible, et peu supérieur à la précision des mesures.

Nous pouvons cependant attribuer cet excès de diffusivité à une contribution électronique (voir chapitre V.1).

IV.2 : ThO_2 :

Pour ThO_2, nous avons reporté sur la figure 19, l'ensemble des inverses des points expérimentaux obtenus dans l'intervalle de température, allant de l'ambiante à 2600°C.

Dans tout l'intervalle considéré, les variations de D en fonction de la température peuvent être représentées par l'expression :

$$D^{-1} = (12,17 + 2,7) + (47 \pm 1)\ 10^{-3}\ T$$

Nous pouvons remarquer que, pour ThO_2, à très haute température ($T > 2400$ K) les valeurs expérimentales de D sont sensiblement inférieures à celles calculées par la relation précédente. Cet écart peut être attribué à l'apparition d'intéractions phonons-lacunes, nécessitant l'introduction d'un terme proportionnel à la concentration en lacunes dans l'expression de la diffusivité thermique du réseau.

IV.3 : $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x}$: <u>INFLUENCE DE LA STOECHIOMETRIE</u>

Nous avons reporté sur la figure (11) les valeurs moyennes des diffusivités thermiques mesurées, sur des échantillons de stoechiomètrie comprise entre 2,00 et 1,90.

Nous avons représenté et analysé ces courbes dans un diagramme (D^{-1} T) (fig. 20), nous trouvons des variations linéaires entre 773 et 1573 K, quelle que soit la stoechiométrie, au-delà de cette température, les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs extrapolées suivant la relation linéaire.

On peut remarquer, d'autre part, que le domaine

de température, où la loi de variation linéaire est suivie est d'autant plus étroit que l'écart à la stoechiométrie est plus grand.

Les résultats expérimentaux dans le domaine de température entre 773 et 1773 K, peuvent se mettre sous la forme analytique suivante :

$$D^{-1}(x,T) = A(o) + A(x) + 73 \times 10^{-3}\ T \qquad T \text{ en K}$$

avec : $A(o) = 23{,}5\ cm^{-2}\ S$

$A(x) = 565\ x^{2/3}\ cm^{-2}\ S$ (fig : 21)

Au-delà de cette température, l'écart entre Dmes et Dcalc, déjà mentionné, semble être indépendant de la stoechiométrie.

Avant d'interpréter ces résultats, nous devons faire la remarque suivante :

Un défaut de stoechiométrie doit être considéré sous deux aspects :

1°) Lacune d'Oxygène, ou défaut du réseau, introduisant un effet sur la contribution du réseau, particulièrement sensible dans le domaine des moyennes températures.

2°) Défaut de charge électrique, égal à 2 e, (où e, représente la charge de l'électron), dans les oxydes mixtes $UPu\ O_{2-x}$, nous avons essentiellement des Ions U^{4+}, Pu^{4+} et Pu^{3+}, l'introduction d'une lacune Oxygène entrainant le passage de deux Ions Pu de la valence 4+ à la valence 3+. Cet aspect de la stoechiométrie se manifestera essentiellement sur la contribution électronique, donc à haute température et sera

surtout sensible en conductibilité thermique. La loi expérimentale trouvée : $A(x) = 565\, x^{2/3}$, peut être interprétée de la façon suivante : nous avons vu au chapitre précédent (III,2,1) que la contribution du réseau s'écrit :

$$(14) \qquad D_r = \frac{1}{A' + B'T} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\frac{1}{V\lambda_i} + \frac{1}{V\lambda_p}}$$

Dans le cas présent, les défauts de stoechiométrie jouent un rôle analogue aux impuretés ; on peut écrire :

$$D_r = \frac{1}{3\left(\frac{1}{V\lambda_i} + \frac{1}{V\lambda_x} + \frac{1}{V\lambda_p}\right)}$$

où λ_x est le libre parcours moyen, introduit par les défauts de stoechiométrie. La relation expérimentale précédemment trouvée :

$A(x) = \frac{3}{V\,\lambda_x} = 565\, x^{2/3}$, fournit donc la valeur de λ_x : $\lambda_x = \frac{3}{565\,V}\, x^{-2/3}$

Ce résultat peut être interprété à l'aide de l'hypothèse des micro domaines de stoechiométrie. En effet, dans un cristal où le nombre total Nd, de défauts par cm^3 du cristal est fixé et où ces défauts se groupent en sphères de rayons R, contenant chacune n défauts, on peut montrer (2° - 30) que le libre parcours moyen ainsi introduit est proportionnel à $(N_d n^{-1/3})^{-1}$. Comme dans notre cas, N_d et n sont tous deux proportionnels à x, on a : $(N_d n^{-1/3})^{-1} \propto x^{-2/3}$

Ce résultat exprime le fait que le libre parcours moyen introduit par les défauts est inversement proportionnel à la concentration x, et à leur distance moyenne ($x^{-1/2}$) donc à $x^{-2/3}$, alors que des défauts uniformément répartis dans le cristal conduisent à une loi : $\lambda_x \propto x^{-1}$

IV.4 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN PLUTONIUM : EFFET D'IONS PARAMAGNETIQUES U^{4+} SUR LA CONTRIBUTION DU RESEAU A LA DIFFUSIVITE THERMIQUE :

Nous avons reporté sur les figures (10 et 12) $D = f\left(\frac{Pu}{U + Pu}, T\right)$ pour des échantillons stoechiométriques, de densité égale à 95 % de la densité théorique.

Sur la figure (22), où nous avons tracé $D = f\left(\frac{Pu}{U+Pu}\right)$ à T constant, nous remarquons la présence de deux minima encadrant un maxima situé vers $\frac{Pu}{U + Pu} \sim 15$ %, c'est une variation anormale pour une solution solide ($M M' O_2$) qui ne comporte généralement qu'un miniumum. Cette variation anormale a été également mise en évidence par H.E. SCHMIDT (31).

Pour l'analyse des résultats, nous avons tracé $D^{-1} = f(T)$ pour l'ensemble de nos échantillons. Dans le domaine des moyennes températures, nous trouvons une relation linéaire $D^{-1} = A' + B'T$ (T en K)

Les variations de A' et B' ($f\left(\frac{Pu}{U + Pu}\right)$) sont reportées sur les figures (23 et 24).

Signalons que les coefficients A' et B' d'UO_2 ont subi une correction de porosité (32) afin de ramener l'ensemble des résultats à une densité unique égale à 95 % de la densité théorique.

Sur la figure (23), nous voyons que les variations de A' avec $\frac{Pu}{U + Pu}$ sont tout à fait analoques aux résultats obtenus dans les solutions solides $M_y M'_{1-y} O_2$ (28), caractérisés par une variation linéaire au voisinage des oxydes purs.

Par contre, la figure (24) montre une anomalie dans les variations de B' avec $\frac{Pu}{U + Pu}$, anomalie apparemment limitée au domaine $UO_2 - U_{0,8} Pu_{0,2} O_2$.

Nous attribuons cette anomalie à une intéraction entre phonons et ions paramagnétiques U^{4+} d'UO_2, dont nous donnons une interprétation possible.

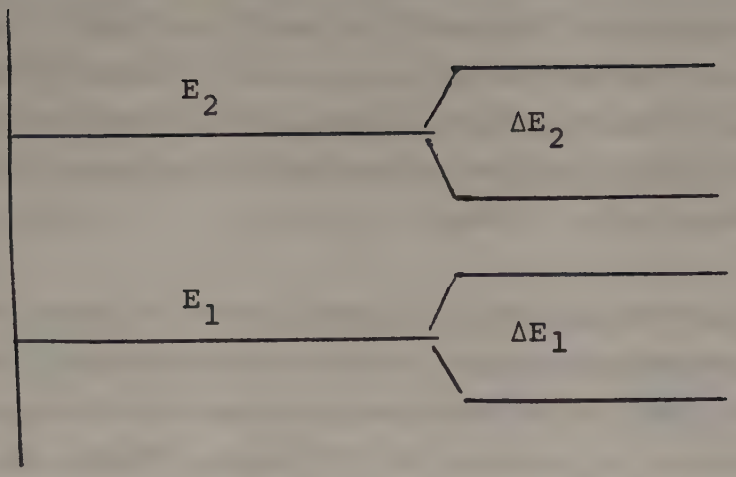
De nombreux auteurs (33, 34, 35, 36) ont constaté des actions entre phonons et ions paramagnétiques à très basse température ; nous pensons que ces interactions subsistent à très haute température.

Nous pouvons imaginer un processus d'interactions phonons, ions paramagnétiques en nous basant sur les considérations suivantes :

Les centres paramagnétiques (ou centres d'interactions) sont séparés par une distance nettement inférieures à la longueur d'onde des phonons avec lesquels ils réagissent.

Si l'on suppose deux états possibles pour les ions paramagnétiques, des transitions peuvent être induites entre ces deux états par des phonons d'énergie égale à l'énergie séparant les deux niveaux. Il en résulte une diminution du nombre de phonons participant à la conductibilité thermique et par là une diminution de cette dernière.

Si nous supposons pour l'ion paramagnétique U^{4+} un schéma énergétique du type de la figure, ci-dessous, avec dans l'état normal, E_1 et E_2 dégénérés.



Nous voyons que pour introduire des tansitions E_1 E_2, il faudrait une intéraction entre phonons optiques et ions paramagnétiques telle que $\Delta E = n\omega$ (où ω représente la fréquence des phonons optiques).

L'effet sur la conductibilité thermique serait alors négligeable, les phonons optiques ayant une vitesse de groupe quasi nulle et n'intervenant pas ou peu dans les phénomènes de transport thermique.

Par contre, en cas de levée de dégénérescence et d'élargissement des niveaux E_1 et E_2, des transitions ΔE_1 et ΔE_2 feront intervenir des phonons accoustiques de fréquence ω tels que $n\omega = \Delta E_2$ (où ΔE_2) amenant ainsi une diminution du nombre des phonons participant à la conductibilité thermique donc une diminution de cette dernière, ce qui correspond à l'effet observé.

Nous pouvons expliquer la levée de dégénérescence des niveaux E_1, et E_2 de la façon suivante :

WILLIS (33) a observé que lorsque l'on chauffe UO_2 il y a un déplacement des atomes d'oxygène, le déplacement étant fonction de la température. Si l'on envisage, cet effet

dans le cadre de la conductibilité thermique ou de la diffusivité thermique, l'échantillon est le siège d'un gradient de température. La symétrie cubique de l'échantillon est détruite, à l'échelle microscopique. Un effet de champ cristallin dû à la disparition de cette symétrie va donc lever la dégénérescence des niveaux E_1 et E_2.

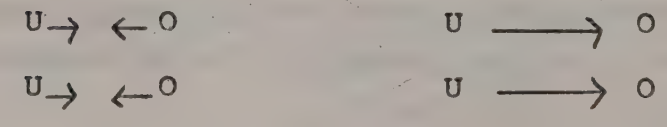
La levée de dégénérescence due au champ cristallin amène la décomposition de E_1 et E_2 en plusieurs niveaux (2 ou 3) ; de simples transitions entre ces niveaux amèneraient l'absorption de phonons de fréquence déterminée (ω_1, ω_2) c'est-à-dire, que seul un petit nombre de phonons serait absorbé et l'influence de cette absorption sur la conductibilité et la diffusivité thermique serait à nouveau infime.

Il faut donc, envisager un phénomène supplémentaire l'élargissement des niveaux de E_1 et E_2, dont on peut rendre compte par les effets suivants :

1) Le gradient de température dans l'échantillon.

Les distances entre niveaux de E_1 et E_2 seront fonction de la position des atomes U4+ dans l'échantillon. Nous arrivons donc à l'échelle microscopique à une structure de bande pour E_1 et E_2.

2) Les vibrations des phonons optiques :



amènent des déplacements atomiques avec le temps dont le déphasage entraîne un déplacement des niveaux d'énergie de E_1 et E_2 et leur élargissement.

3) Nous pouvons également avoir une résonance de phonons de fréquence (ω_o) avec les niveaux de champ cristal-

lin. Ce phénomène décrit par SEARS et ELLIOT (35) (36) pour expliquer les résultats obtenus à basse température amène une absorption résonnante de phonons, ce qui entraîne une modification des courbes de dispersion $\omega(k)$ des phonons, et l'apparition de modes de vibrations mixtes ayant une durée de vie τ finie.

4) Dans un cristal semi-conducteur à température non uniforme (cas des phénomènes de transport de la chaleur) il existe un gradient dans la concentration des porteurs (électrons et trous) :

$$n = N_o \; (kT)^{3/2} \; e^{-Eg/kT}$$

$$\frac{dn}{dT} = N_o e^{\frac{-Eg}{kT}} \left[\frac{(kT)^{3/2} \; Eg}{kT^2} + \frac{3}{2} \; k^{3/2} \; (T)^{1/2} \right]$$

or,

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{\varphi}{K}$$

- φ Flux de chaleur (à travers l'échantillon)
- K Conductibilité thermique.

La présence du gradient de concentration va faire apparaître un champ électrique. En effet, en se rapportant à l'équation de diffusion des porteurs dans un semi-conducteur (en l'absence de polarisation extérieure) on peut écrire :

$$D_n \frac{dn}{dx} + \mu n \; n \vec{\varepsilon} = 0$$

où ε est le champ électrique interne créé par le gradient de concentration soit :

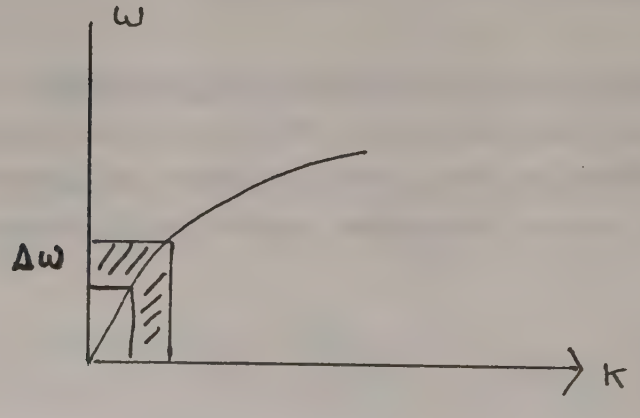
$$\mathcal{E} = -\frac{D_n}{n\mu_n}\frac{dn}{dx} = -\frac{kT}{en}\frac{\partial n}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$= +\frac{\varphi}{eK}\left[\frac{E_a}{T} + \frac{3}{2}k\right]$$

L'apparition de ce champ, contribue également à un élargissement des niveaux de E_1, et E_2 par le déplacement de U4+ et des atomes voisins et modification du champ cristallin. Une autre conséquence intéressante, est de faire apparaître un gradient de stoechiométrie, comme il est démontré dans l'annexe II.

Par ces quatre phénomènes, nous pouvons expliquer l'élargissement des niveaux E_1 et E_2.

Nous avons donc une absorption de phonons de fréquence telle que $\Delta Ei = n\omega$, ΔEi, désignant la différence d'énergie entre les divers niveaux de Ei. Une bande de fréquence : telle que $\Delta\omega = \frac{\Delta Ei}{n}$, sera ainsi absorbée.



Le phénomène décrit peut être considéré comme un phénomène de résonance entre phonons et ions paramagnétiques, qui va amener un temps de relaxation, (ou un libre parcours moyen) supplémentaire dans les expressions de la diffusivité et de la conductibilité amenant ainsi une diminution de la valeur de ces dernières.

ELLIOT et PARKINSON (36) ont traité le problème de l'effet d'ions paramagnétiques dissout sur la chaleur spécifique, la célérité du son et la conductibilité thermique des solides.

Le résultat essentiel est que le temps de relaxation introduit par le couplage phonons-ions paramagnétiques est inversement proportionnel à T, à haute température, ce qui correspond bien qualitativement au résultat de notre étude.

Sur la figure (25), nous avons reporté en fonction de la concentration en plutonium l'écart $(B' - B'_o)$ où B'_o représente le coefficient du matériau UO_2 hypothétique en l'absence de paramagnétisme et B', le coefficient mesuré d'après la relation $D^{-1} = A' + B'T$, on peut écrire :

$$B'_o T = \frac{3}{V \lambda_p}$$

$$B'T = \frac{3}{V}\left(\frac{1}{\lambda_p} + \frac{1}{\lambda_{pip}}\right)$$

où : λ_{pip}, représente le libre parcours moyen, introduit par les intéractions phonons-ions paramagnétiques

La figure (25) représente donc la variation de :

$\beta = B' - B'_o = \frac{3}{V \lambda_{pip}} \frac{1}{T}$ en fonction de la concentration en Plutonium.

Nous voyons que lorsque la concentration en Plutonium augmente le terme β d'intéraction décroît très rapidement entre UO_2 et $U_{0,85}\ Pu_{0,15}\ O_2$.

L'effet disparaît progressivement avec la concentration en centres paramagnétiques.

CHAPITRE V

RESULTATS DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE
INTERPRETATION DES RESULTATS

A partir des considérations du chapitre précédent nous allons calculer séparement les diverses contributions de la conductibilité thermique.

Rappelons que, suivant le domaine de température considéré, les contributions ont une importance très différentes.

a) à moyenne température (de l'ambiante à 1 500°C) la diffusivité thermique varie rapidement avec la température sous l'effet du terme de réseau, la chaleur spécifique ne variant elle-même que très peu ; les variations de la conductibilité thermique reflètent donc essentiellement les variations du terme de réseau.

b) dans le domaine des hautes températures (1 500° $<$ T°C $<$ 2 400°C) la diffusivité thermique est pratiquement constante, alors que la chaleur spécifique croît très rapidement sous l'effet de la contribution électronique (création de paires n,p) ; celle-ci est donc responsable des variations de conductibilité thermique dans ce domaine.

c) aux très hautes températures (T $>$ 2 400°C), c'est le ralentissement de la croissance de la chaleur spécifique (dû au phénomène de recombinaison provoqué par l'apparition de défauts en nombre suffisant) qui se traduit par le palier relatif correspondant qu'on obtient en conductibilité thermique.

V.1 : UO_2

Les valeurs de conductibilité thermique des échantil-

lons d'UO_2 sont reportées dans les tableaux 2, 3, 4, 5 et sur les figures (14), (15), avec la correction de dilatation thermique. Nous supposons donc la conductibilité thermique K décomposable en une somme de termes :

$$K\ (UO_2) = K_r + K_e + K_R + K_{\text{lacunes}} + K_{\text{combinaisons}}$$

Nous éliminons, sans peine, le terme de rayonnement : en effet, Mr CABANNES /38/ a montré qu'au-delà de 1300 K, UO_2 était opaque à tout rayonnement thermique.

Considérons successivement les divers domaines de température :

a) Dans le domaine des températures moyennes ($500 < T < 1500°C$), le terme de réseau est prépondérant :

$$K\ (UO_2) \simeq K_r = \frac{1}{A + BT}$$

Nous avons calculé pour le monocristal et pour le polycristal les coefficients A et B (tableau I).

Nous avons précédemment interprété (para. IV.1) les différences observées entre les coefficients A des deux types d'échantillon.

b) Dans le domaine des hautes températures ($T > 1500°C$), nous avons calculé l'excès de conductibilité ΔK sur le terme de réseau.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que ΔK est identique pour le monocristal et pour le polycristal. Cette remarque est un argument supplémentaire contre une éventuelle contribution du rayonnement, cette dernière étant comme nous l'avons vu, très sensible à la porosité (chapitre IV, 1.3).

Déterminons alors l'expression analytique de ΔK :

$$(15) \qquad K = 9{,}58.\ 10^{-4}\ T \times \exp - \frac{1{,}13}{kT} \qquad (T \text{ en K})$$

Nous disposons, par ailleurs, pour $T > 1500°C$, des valeurs expérimentales de conductibilité électriques d'UO_2 /39:, exprimées par la relation :

$$(16) \qquad \sigma_e = 3{,}569.\ \times 10^3 \times \exp - \frac{1{,}15}{kT}$$

Décomposons alors l'expression (7) :

$$(7) \qquad K_e = 2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 \sigma_e\ T \left[1 + 2\ \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_e^2} \left[2 + \frac{Eq}{kT}\right]^2\right]$$

que nous avons citée au Chapitre III,1 - 2. Posons :

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_n} = u,$$

la formule (7) s'écrit, en tenant compte de la relation expérimentale (16) :

$$(17) \qquad K_e = 5{,}32 \times 10^{-5} \times T \times \exp - \frac{1{,}15}{kT} \left[1 + \frac{2u}{(1+u)^2} \left[2 + \frac{1{,}15}{kT}\right]^2\right]$$

Identifions maintenant K_e et K, donnés respectivement par les relations (17) et (15). On peut alors en déduire une expression de $\frac{u}{(1+u)^2}$ donc de $\frac{\sigma_p}{\sigma_n}$, qui varie avec la température comme l'indique le tableau suivant :

T°K	$\frac{U}{(1+U)^2}$	U	Log U	Log $\frac{T}{100}$
1500	0,0882	0,108	- 2,22562	2,7085
1700	0,101	0,128	- 2,05573	2,83321
1900	0,119	0,159	- 1,83885	2,9444
2100	0,136	0,190	- 1,66073	3,04452
2300	0,155	0,218	- 1,24479	3,13549
2500	0,174	0,288	- 1,24479	3,21888
2700	0,192	0,353	- 1,04129	3,29584
2900	0,213	0,446	- 0,80744	3,3673

Or dans un semi conducteur :

$$\sigma_p = ep\mu_p \qquad \sigma_n = en\mu_n$$

où les symboles ont été précédemment définis; dans le cas d'un semiconducteur non dopé et où seuls les processus de collisions électrons (trous) - réseau régissent les variations de la mobilité avec la température :

$$\mu_n \propto T^{-m'}$$

$$\mu_p \propto T^{-m}$$

Soit : $\frac{\sigma_p}{\sigma_n} \propto T^{-m+m'}$

où les valeurs de m et m' sont comprises généralement entre

1 et 3. Ainsi, pour le germanium et le silicium, on obtient des valeurs de $-m + m'$ de - 0,7 et + 0,3 respectivement.

Nos résultats conduisent à la valeur suivante :

$$-m + m' = 0,453$$

l'ordre de grandeur trouvé est donc correct.

Ainsi, en admettant la variation empirique trouvée de $\frac{\sigma p}{\sigma n}$ avec la température, nous pouvons assimiler ΔK à la contribution électronique K_e.

La relation est suivie de 1500° C à 2400°C ; au-delà de 2400°C les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées .

Nous avons vu qu'à très haute température, il y avait lieu de tenir compte de l'influence des défauts créés par agitation thermique :

a) sur la contribution du réseau,

b) sur la contribution électronique (recombinaison des paires)

Toutefois, le nombre de tels défauts étant petit vis-à-vis du nombre de phonons et de paires (n, p) leur participation directe à la conductibilité thermique est faible.

Déterminons l'expression analytique du terme correctif K_L mesuré :

$$K_L = K_{mes} - K_r - K_e$$

$$= - 4,18. 10^3 \exp - \frac{3,29}{kT}$$

L'énergie d'activation trouvée Ed = 3,29 eV ~ 77 kcal/Mole), correspond bien à l'ordre de grandeur de l'énergie de formation des paires de FRANKEL d'oxygène dans UO_2 /50/.

D'après l'interprétation présentée au Chapitre III,2,4, on peut écrie :

$$K_L = -\left(\frac{\alpha}{(A + BT)^2}\right) \exp - \frac{Ed}{kT} + K_{recombinaison}$$

où : $\frac{\alpha}{(A + BT)^2} \exp - \frac{Ed}{kT}$ représente la contribution propre des lacunes à la conductibilité de réseau à haute température (Chapitre III,1 - 1).

$K_{recombinaison}$ est un terme négatif représentant le piègeage par recombinaison de paires (n, p) sur les lacunes.

Finalement, la conductibilité thermique d'UO_2 peut se mettre sous la forme :

$$K = \frac{1}{A + BT} + 9,58 \times 10^{-4}\, T \exp - \frac{1,13}{kT}$$

$$- 4,18\, 10^{3} \exp - \frac{3,29}{kT}$$

T en K

K en $\frac{W}{cm\ K}$

Les diverses contributions sont représentées sur la figure (26).

V.2 - CONDUCTIBILITE THERMIQUE de ThO_2 :

Nos résultats de conductibilité thermique (corrigés de la dilatation thermique) pouvant se mettre sous la forme analytique suivante (les valeurs figurent dans les tableau 6 et 7) :

$$K^{-1} = (5,07 \pm 0,07) + (15 \pm 1,6)\ 10^{-3}\ T$$

T en K

K en $\frac{W}{cm\ K}$

de l'ambiante à T $\sim$ 2200°C (figure 27).

Ce comportement est très différent de celui de UO_2. En effet, la diffusivité thermique est constamment décroissante dans tout le domaine de température étudié, D^{-1} suivant toujours la loi en A' + B'T, par ailleurs (voir ANNEXE I), la chaleur spécifique de ThO_2 croît linéairement en fonction de la température, sans présenter la remontée exponentielle rencontrée dans d'autres oxydes comme UO_2, PuO_2 ou $(UPu)O_2$.

La conduction thermique est donc essentiellement assurée par le réseau, sans contribution électronique.

Remarquons, néanmoins qu'à très haute température (T $>$ 2200°C) la relation linéaire précédente donne des valeurs supérieures aux résultats expérimentaux : on retrouve ainsi, qualitativement du moins, l'influence des lacunes sur la contribution du réseau.

V.3 CONDUCTIBILITE THERMIQUE DE $U_{0,8}\ Pu_{0,2}\ O_{2-x}$:

Les résultats de conductibilité thermique figurent dans le tableau (9) et sur la figure (17).

Comme nous l'indiquons dans l'Annexe I, nous avons utilisé les variations de chaleur cifique avec x déterminées par AFFORTIT /9/.

a/ Entre 700 et 1 700 K, la contribution du réseau peut se mettre sous la forme :

$$K_r^{-1} = A_o + A(x) + (B_o + B(x))\,T \qquad \text{(Fig. 28)}$$

Nous remarquons que pour K_r, A et B varient tous deux avec x, contrairement au cas de la diffusivité thermique (chap. IV 3) où seul A' (terme d'impureté) variait : nous pouvons attribuer cet effet aux variations de chaleur spécifique avec x.

Une interprétation de cette variation a été donnée par J.P. MARCON et AFFORTIT (51). Nous ne reviendrons donc pas ici sur ce point.

Nous avons déterminé les valeurs suivantes :

$$\left.\begin{aligned} A(x) &= 42\, x^{0.286} \\ A(o) &= 9.9 \end{aligned}\right\} \text{ en } \frac{cm\,K}{W}$$

$$\left.\begin{aligned} B(x) &= 65\, 10^{-3}\, x \\ B(o) &= 19\, 10^{-3} \end{aligned}\right\} \text{ en } \frac{cm}{W} \qquad \text{(Fig. 29)}$$

b/ Nous calculons ensuite le terme relatif à la conductibilité thermique électronique. Nous trouvons :

$$Ke = 2.3\, 10^{-4}\, T\, (1 - 0.875\, x^{1/3})\, \exp - \frac{0.82}{kT}$$

Remarquons que ce terme varie avec x et est maximum pour x = O, par contre, l'énergie d'activation est indépendante de x.

Cette énergie d'activation correspond à l'énergie de formation des paires n, p dans UPu O_2, et dans le cas d'un semi-conducteur ionique où :

$$\sigma = \sigma \, Ne^{-\frac{E1}{RT}} \; \mu \, oe^{-\frac{E2}{RT}}$$

l'énergie d'activation apparaissant dans Ke est E1. La différence des énergies d'activation de σ et Ke correspondrait donc à l'énergie d'activation de la mobilité dans le cas des semi-conducteurs ioniques.

c/ Pour le terme correctif (K lacunes), nous trouvons la forme analytique suivante :

$$KL = -650 \, (1 - 0.705 \, x^{0.260}) \exp -\frac{2.84}{kT}$$

Nous remarquons que l'énergie d'activation des lacunes reste constante avec la stoechiométrie, par contre, le terme pré-exponentiel diminue lorsque la stoechiométrie augmente.

En résumé, la formule :

$$K = K_r + Ke - KL = \frac{1}{9.9 + 42 \, x^{0.286} + 10^{-3} \, (65 \, x + 19) \, T}$$

$$+ 2.84 \, 10^{-4} \, t \, (1 - 0.875 \, x^{1/3}) \, x \exp -\frac{0.82}{kT}$$

$$- 650 \, (1 - 0.705 \, x^{0.260}) \exp -\frac{2.84}{kT} \qquad T \text{ en K}$$

permet de rendre compte d'une façon simple des résultats obtenus lors de notre étude, avec une précision de l'ordre de 5 %.

Nous verrons que quelle que soit la teneur en plutonium la conductibilité thermique peut s'écrire :

$$K\ (U_y Pu_1 - y O_2) = \frac{1}{Ao(y) + Bo(y)T} + Co(y)Te^{-\frac{E_1(y)}{kT}} - D_o e^{-\frac{E_2(y)}{kT}}$$

Nous avons vérifié que quel que soit y ($0 \leqslant y \leqslant 1$) pour $U_y Pu_1 - y O_2 - x$:

$$K\ (U_y Pu_1 - y O_2 - x) =$$

$$\frac{1}{A_o(y) + 42\, x^{0.286} + (B_o(y) + 65\ 10^{-3}\ x)T} + TC_o(y)\ (1-0.875x^{1/3}) - \frac{E_1(y)}{e\ kT}$$

$$- D_o\ (1 - 0.705\ x^{0.260})\ \exp - \frac{E_2(y)}{kT}$$

La formule proposée permet donc de calculer :

$$K\ (U_y Pu_1 - y O_2 - x,\ T)$$

avec une précision de l'ordre de 5 % (calcul, écart, mesure).

Nous pouvons donc remarquer que :

$$Ke = 0 \Longleftrightarrow x = 1.4927$$

$$KL = 0 \Longleftrightarrow x = 3.836$$

Les valeurs de x annulant Ke et KL sont largement en dehors du domaine de variation de stoechiométrie des oxydes $UPu\ O_2$.

V.4 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN PLUTONIUM :

A partir de nos résultats de diffusivité thermique, nous avons calculé la conductibilité thermique des oxydes mixtes stoechiométriques $U_y\ Pu_{1-y}\ O_{2,00}$ pour une densité égale à 95 % de la densité théorique.

Les résultats figurent dans les tableaux (11) à (19) puis les variations de A et B, C, Ea, D, EF avec le rapport $\frac{Pu}{U + Pu}$ sont représentées sur les figures 31 à 35.

sur la courbe 30 nous avons tracé :

$$K = f(Pu/Pu + U) \text{ à } T \text{ constant}$$

Nous avons calculé pour les diverses teneurs en Plutonium, les diverses contributions :

- de réseau
- électronique
- lacunes

En admettant que quelque soit la teneur en Plutonium on puisse écrire :

$$K = K_r + K_e - K_L \quad \left(K \frac{W}{cm\ K}\right)$$

$$= \frac{1}{A + BT} + CT\ e^{-\frac{Ea}{kT}} - D\ e^{-\frac{EF}{kT}}$$

T en K

Nous trouvons les valeurs suivantes pour les divers paramètres A, B, C, Ea, D, E_F en fonction de la teneur en Plutonium

$\frac{Pu\ \%}{U+Pu}$	5	10	15	26	30	45	50	76	100
A	7,6047	5,1074	6,6435	11	12,9	16,6	15,6	9	5,5
$10^{3}B$	24,014	23,918	18,065	21,6	21,6	19,7	19,8	19,1	16,3
$10^{3}C$	4,5	0,95	2,4	0,25	0,15	1,4	0,9	1,4	40
Ea_{eV}	1,422	1,061	1,216	0,776	0,69	1,12	1,057	1,12	1,55
$10^{-3}D$	1,18	0,419	0,5106	0,118	0,56	0,115	1,3	0,0619	0,4145
$E_{F_{eV}}$	2,7	2,5354	2,4572	2,5	2,915	2,1073	2,77	1,94	1,9226

L'effet du paramétisme des ions U^{4+}, tel que nous l'avons décrit au Chapitre IV 4, se traduit principalement par une valeur anormalement élevée du coefficient B au voisinage de UO_2, alors que les coefficients B mesurés pour PuO_2 et ThO_2 sont plus bas et très voisins. En outre, à la différence de la diffusivité thermique, le coefficient A semble également à cet effet au voisinage de UO_2, ce qui suggère une influence des ions paramagnétiques sur la chaleur spécifique /35/.

CONCLUSION :

Notre étude nous a permis dans un premier temps de réaliser un dispositif de mesure de la diffusivité thermique, qui a fournit la facilité d'emploi à la rapiditié des mesures dans un large domaine de température.

Dans un second temps, nous avons mesuré de 700 à 2700°C, la diffusivité thermique des combustibles $U_y Pu_{1-y} O_{2-x}$.

Nous avons mis en évidence, les rôles de la température de la stoechiométrie et de la teneur en Plutonium.

La dernière partie de notre étude, a consisté à chercher une interprétation quantitative des résultats obtenus. Nous pensons que les formules proposées pour décrire l'effet de la température et de la stoechiomètrie, permettent de décrire d'une façon approchée mais correcte les phénomènes physiques de la diffusivité et de la conductibilité thermique.

L'influence d'ions paramagnétiques en solution sur la conductibilité thermique doit ouvrir la voie d'études nouvelles, en particulier, cette influence pourrait permettre d'expliquer l'effet de la teneur en Pu, sur la diffusivité thermique des carbures et des sulfures (40) (41).

Enfin, notre étude permet de disposer d'un catalogue complet des propriétés thermiques des oxydes $UPu O_2$.

Je remercie Monsieur de NOVION pour sa contribution à l'interprétation de l'effet de la teneur en Plutonium sur la diffusivité thermique des oxydes mixtes.

Je remercie également les membres du jury, dont les critiques formulées à l'égard de certaines interprétations, ont permis de développer d'une façon plus cohérentes certains paragraphes de cette thèse.

LIGINIAC le 15 août 1972

Mr. WEILBACHER

A N N E X E I

I - CHALEUR SPECIFIQUE :

Les valeurs de conductibilité thermique K à partir des mesures de la diffusivité thermique, s'obtiennent en effectuant $K = D_o \, d \times C$; où d est la densité de l'échantillon C sa chaleur spécifique, et D sa diffusivité thermique.

Nous avons vu d'autre part, que les variations de K à haute température, dépendent essentiellement des variations de C (T) car D(T) est pratiquement constant (au moins en ce qui concerne les oxydes $UPuO_2$).

Il n'existe pratiquement pas de valeurs expérimentales de chaleur spécifique pour les oxydes mixtes $(U, Pu)O_2$ excepté celles d'Affortit (49), qui ne donne des valeurs de C qu'à partir de 1400°C, et celles de Ogard et Leary (10) qui sont sujettes à caution.

D'autre part, seul Affortit donne des valeurs de C en fonction de la stoechiométrie pour $U_{0,8}Pu_{0,2}O_{2-x}$.

Les chaleurs spécifiques que nous utilisons sont les suivantes :

- pour UO_2, nous utilisons les valeurs de Moore-Kelley (11) de l'ambiante à 1500°C et, au-delà de 1500°C, celles de Hein et Flagella (12)

- pour PuO_2, nous utilisons les valeurs de Kruger (13) entre l'ambiante 1 000°C les valeurs d'Affortit au delà de 1400°C.

- Pour $U_y Pu_{1-y} O_2$, nous admettons la validité de la loi de Vegard :

$$C(U_yPu_{1-y}O_2) = y\,C(UO_2) + (1-y)\,C(PuO_2)$$

- Les variations de C avec la stoechiométrie sont celles déterminées par Affortit pour $U_{0,8}\ Pu_{0,2}\ O_{2-x}$ (Ces valeurs sont extrapolées entre 1400°C et 500°C).

Nous avons reporté dans les tableaux (11) à (29) intitulés intégrale de conductibilité, les valeurs de C(T,x) utilisées. La figure 36 donne l'allure des variations de C (T) avec T pour les oxydes mixtes $UPu\ O_2$.

- Pour ThO_2, les valeurs de chaleur spécifique utilisées sont celles publiées par Godfrey, Wolley et Leitnaker (14) qui ont en fait effectué une synthèse des mesures effectuées.

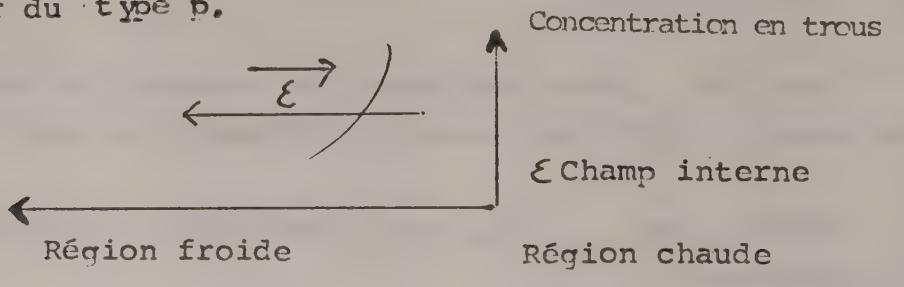
II - INFLUENCE DU CHAMP ELECTRIQUE INTERNE :

Dans le chapitre consacré au paramagnétisme, nous avons été amenés à définir un champ électrique interne dû à l'effet d'un gradient de température sur un semi-conducteur.

Imaginons un oxyde mixte à haute température, dans lequel existe un gradient de température.

Dans les régions chaudes, électrons ou trous sont en excès, suivant le type du semi-conducteur.

Le champ électrique interne doit égaliser les concentrations de porteurs. Prenons l'exemple d'un semi-conducteur du type p.



Sous l'effet de ce champ, les atomes d'oxygène correspondants aux lacunes d'oxygène (charge-) vont aller des régions froides vers les régions chaudes et les atomes U et Pu (charge +) correspondants aux lacunes U et Pu vont aller des régions chaudes vers les régions froides.

Un gradient de stoechiométrie va apparaître dans l'échantillon, si aucun autre phénomène n'intervient pour compenser ce phénomène de transport.

Si n = p le champ électrique total sera nul, et le gradient stoechiométrique également.

A N N E X E III

INFLUENCE DE LA POROSITE :

Les résultats obtenus sur les échantillons d'UO_2, mono et polycristallins suggèrent que l'effet de la porosité n'est sensible que dans le domaine de température inférieur à 2000°C,

Nous pouvons donc appliquer une correction de porosité sur le seul terme de réseau, en utilisant un coefficient α de correction déterminé par des mesures à moyenne température.

$$K_p = K_{r_o} + (1 - \alpha P) + (K_{eo} - K_{Lo})(1 - P)$$

(P = Porosité).

Les termes électronique et de lacune subissant quand à eux une simple correction volumique.

REFERENCES

/1/ PARKER W.J. - JENKINS R.J. - BUTLER C.P. and ABBOT G.L.
J. Appl. Phys., (1961), 38, 1679.

/2/ CARSLAW H.S. and JAEGER J.C.
"Conduction of heat in solids"
2 nd Ed. Oxford University Press LONDON (1959).

/3/ CAPE J.A. and LEHMAN G.W.
J. Appl. Phys., (1963), 34, 1909.

/4/ R.E. TAYLOR - J.A. CAPE
Appl. PhyS. Lett., (1964), 5, n° 10.

/5/ COWAN R.D.
J. Appl. Phys., (1963), 34, 986.

/6/ COWAN R.D.
J. Appl. Phys., (1961), 32, 1963.

/7/ J.C. VAN CRAEYNEST - J.C. WEILBACHER - R. LALLEMENT
Rapport CEA-R-3764, (1969).

/8/ M.H. RAND - T.L. MARKIN
Proceedings Conf. "Thermodynamics of Nuclear Materials"
IAEA, Vienne (1968), 637.

/9/ C. AFFORTIT
Thèse Orsay (1970), série A n° 651
CEA-R-4266.

/10/ A.E. OGARD - J.A. LEARY
Proceedings "Thermodynamics of Nuclear Materials"
IAEA, Vienne (1968), 651.

/11/ J.E. MOORE - K. KELLEY
J. Am. Chem. Soc., (1947), 69, 2105.

/12/ R.A. HEIN - P.N. FLAGELLA
GEMP 578, (1968).

/13/ O.W. KRUGER
J. of Chem. Phys., (1968), 49, 4540.

/14/ T.G. GODFREY - J.A. WOLLEY and J.M. LEITMAKER
ORNL - TM 1596 (1966).

/15/ F. CABANNES - D. BILLARD
High temp. High Press, (1971), 5, 201-212.

/16/ BLACKMAN J.
Phil. Mag. 19, (1935), 989.

/17/ IOFFE A.F.
Doklady Akad. Nauk SSSR, 87, 369, (1952).

/18/ HOLLAND M.G.
Phys. Rev. 132, (1963), 2461.

/19/ P.G. KLEMENS
Proc. Phys. Soc. LONDON - (1955), A. 68, 1113.

/20/ P.G. KLEMENS
Phys. Rev. (1960), 119, 507.

/21/ G. LEIBFREID and E. SCHLOMANN
Nach. der Akademie der Wissenschaften in Göttingen
II - Mathematisch-physikalische Klasse (Göttingen)
(1954), 11 G, 71.

/22/ KEYES R.W.
Phys. Rev. (1961), 122, 1171.

/23/ GEIFFIN A. and CARNTHEES P.
Phys. Rev. (1963), 131, 1976.

/24/ PYLE I.C.
Phil. Mag. (1961), 6, 609.

/25/ ZINEAU J.M.
Phil. Mag. (1957), 2, 292.

/26/ DAVYDOF B. and SHUMSHBEVITCH
Usp. Fiz. Nauk (1940), 1, 2421.

/27/ PRICE P.J.
Phil. Mag. (1955), 46, 422.

/28/ W.D. KINGERY
Property measurements and elevated temperature thermal conductivity of ceramic dielectrics
John WILEY - N.Y. (1959).

/29/ ZIMAN J.M.
Electrons and phonons
OXFORD - Clarendon Press.

/30/ SLACK G.A.
Phys. Rev. (1957), 105, 829.

/31/ H.E. SCHMIDT
Communication personnelle (1969).

/32/ J.C. VAN CRAEYNEST - J.P. STORA
J. of Nucl. Mat. (1970), 37, 153-158.

/33/ L.S. CHALLIS and al.
Proc. Roy Soc. (1969), A. 310, 493-524.

/34/ R.A. COWLEY and G. DOLLING
Phys. Rev. (1968), 167, 464-476.

/35/ V.F. SEARS
Proc. Phys. Soc. LONDON (1964), 84, 951-96.

/36/ R.J. ELLIOT and J.B. PARKINSON
Proc. Phys. Soc. LONDON (1967), 92, 1024-1034.

/37/ B.T. M. WILLIS
J. Phys. (Paris) (1964), 25, 431-439.

/38/ F. CABANNES - J.B. STORA - J. TSAKINIS
CR. Acad. Sciences Paris, t. 264, (1967), 45-48, Série B.

/39/ J.L. BATES
BNWL 1431 (1970).

/40/ J.C. WEILBACHER - J.C. VAN CRAEYNEST
Influence de la teneur en Pu sur la conductibilité thermique des carbures mixtes UPu C, (à paraître).

/41/ J.C. WEILBACHER - J.C. VAN CRAEYNEST - J.P. MARCON
Influence de la teneur en Pu sur la conductibilité thermique des sulfures mixtes UPu S, (à paraître).

/42/ MURABAYASHI
J. Nucl. Sci. Technol. (1969), 6, 3 128, 131.

/43/ FERRO et al.
BM - F - FB K 70 01.

/44/ J.L. BATES
BNWL 198, July/Sept. (1965).

/45/ J.P. STORA
GEMP 715.

/46/ KINGERY W.D.
J. Amer. Ceram. Soc. (1959), 42, 617.

/47/ H.E. SCHMIDT
High Temp. - High Pressures (1971), 3, 345-353.

/48/ R.L. GIBBY
J. of Nucl. Mat. (1971), 38, 163-177.

/49/ M. HOCH and A.C. MOMIN
High Temp. - High Pressures (1969), 1, 401-407.

/50/ A.B. AUSKERN and J. BELLE
J. Nucl. Mat. (1961), 3, 267.

/51/ J.P. MARCON - C. AFFORTIT
Rev. Int. Hautes Temp. Refract (1970), 7, 236-241.

Manuscrit reçu le 21 février 1974

TABLEAU 1

Caractéristiques de K_r UO_2 $\quad K_r = \dfrac{1}{A + BT} \quad T°K$

MONOCRISTAL		POLYCRISTAL (98 % dth)
A $\frac{cm\,K}{W}$	$2,31 \pm 0,2$	$(5,25 \pm 0,7)$
B $\frac{cm}{W}$	$(19,7 \pm 0,7)\ 10^{-3}$	$(21,9 \pm 1,7)\ 10^{-3}$

Caractéristiques de K_r ThO2 - POLYCRISTAL 97,7 % dth

A $\frac{cm\,K}{W}$	$5,07 \pm 0,9$
B $\frac{cm}{W}$	$(15 \pm 1,6)\ 10^{-3}$

TABLEAU II

UO_2 MONOCRISTALLIN N° 2 * d = 100 % dth

$$K\ rés = \frac{1}{6,75 + 19,1 \cdot 10^{-3}\ T} \qquad T°C$$

T°C	Kmes W/cm°C	K rés	K mes - K rés	Dmes = $cm^2 s^{-1}$
500	0,0567	0,0613	- 0,0046	0,0170
700	0,0489	0,0496	- 0,0007	0,0142
900	0,0424	0,0416	+ 0,0008	0,0121
1 100	0,0362	0,0361	+ 0,0001	0,0102
1 300	0,0323	0,0316	+ 0,0007	0,0089
1 500	0,0282	0,0272	+ 0,0010	0,0077
1 700	0,0265	0,0255	+ 0,0010	0,0068
1 900	0,0278	0,0232	+ 0,0046	0,0064
2 000	0,0290	0,0222	+ 0,0068	0,00626
2 100	0,0306	0,0213	+ 0,0093	0,00615
2 200	0,0325	0,0205	+ 0,0120	0,00605
2 300	0,0343	0,0197	+ 0,0146	0,00595
2 400	0,0365	0,0190	+ 0,0175	0,0059
2 500	0,0381	0,0184	+ 0,0197	0,0059

Valeur extrapolée

$$Kmes = Dmes\ (1 + 2\alpha T) \times \frac{d}{1 + 3\alpha T} \times C$$

α = coefficient de dilatation thermique (49)

C = Chaleur spécifique (11) (12)

d = densité réelle de l'échantillon

* Les numéros correspondent aux enveloppes supérieures ou inférieures des points expérimentaux. Les points expérimentaux étant obtenus sur une dizaine d'échantillons.

TABLEAU III

UO_2 MONOCRISTALLIN N° 1 d = 100 % dth

$$K\ rés = \frac{1}{7,7 + 20,4 \cdot 10^{-3} T} \quad T°C$$

T°C	Kmes W/cm°C	Krés	Kmes - K rés	Dmes $cm^2\ s^{-1}$
500	0,0534	0,056	- 0,0026	0,0160
700	0,0458	0,0455	+ 0,0003	0,0133
900	0,0393	0,0384	+ 0,0009	0,0112
1100	0,033	0,0332	- 0,0002	0,0093
1300	0,0294	0,0292	+ 0,0002	0,0081
1500	0,0260	0,0261	- 0,0001	0,0071
1700	0,0246	0,0236	+ 0,0010	0,0063
1900	0,0256	0,0215	+ 0,0041	0,0059
2000	0,0267	0,0206	+ 0,0061	0,00575
2100	0,0281	0,0196	+ 0,0085	0,00565
2200	0,0298	0,019	+ 0,0108	0,00555
2300	0,0314	0,0183	+ 0,0131	0,00545
2400	0,0334	0,0177	+ 0,0157	0,00541
2500	0,0349	0,017	+ 0,0179	0,0054

Valeur extrapolée

$$Kmes = D\ mes\ (1 + 2\alpha T) \times \frac{d}{1 + 3\alpha T} \times C$$

α = coefficient de dilatation thermique (49)

C = Chaleur spécifique (11) (12)

d = Densité réelle de l'échantillon

TABLEAU 4

UO_2 POLYCRISTALLIN N° 1 dth = 10,96 g/cm^3

$$Krés = \frac{1}{11,4 + 20,2.\ 10^{-3}T}$$

d = 98 % dth

T°C

T°C	Kmes W/cm°C	Krés	Dmes cm^2s^{-1}	Kmes - K rés
500	0,0461 *	0,0465	0,0140	- 0,0004
700	0,0394	0,0392	0,0116	+ 0,0002
900	0,0338	0,0338	0,00977	0
1100	0,0294	0,0297	0,0084	- 0,0003
1300	0,026	0,0265	0,00725	- 0,0005
1500	0,024	0,0242	0,00665	- 0,0002
1700	0,0237	0,02185	0,00615	+ 0,00185
1900	0,0248	0,0201	0,0058	+ 0,0047
2000	0,0261	0,0193	0,0057	+ 0,0068
2100	0,0273	0,0186	0,00557	+ 0,0087
2200	0,0293	0,0179	0,00553	+ 0,0114
2300	0,03125	0,0173	0,0055	0,01395
2400	0,00333	0,0167	0,00549	0,0166
2500	0,0348	0,0164	0,00545	0,0184
2600	0,0358	0,01565	0,00541	0,02015
2700	0,371	0,01495	0,00539	0,02215

Valeur extrapolée

$$K\,mes = Dmes\ (1 + 2\,\alpha\,T) \times \frac{d}{1 + 3\,\alpha\,T} \times C$$

α = coefficient de dilatation thermique (49)

C = Chaleur spécifique (11) (12)

d = densite réelle de l'échantillon

* = mesure méthode d'Angström

TABLEAU 5

UO_2 POLYCRISTALLIN N° 2 d = 98 % dth

$$K_{rés} = \frac{1}{11{,}05 + 23{,}710^{-3} T}$$ T°C

T°C	K mes W/cm°C	Krés	Dmes $cm^2 s^{-1}$	Kmes - Krés
500	0,0402 *	0,0435	0,0122	0,0033
700	0,037	0,0364	0,0109	0,0006
900	0,032	0,0314	0,00925	0,0006
1100	0,0269	0,0274	0,0077	0,0005
1300	0,0236	0,0244	0,0066	0,0008
1500	0,022	0,022	0,0061	0,000
1700	0,0223	0,0200	0,0058	0,0023
1900	0,0239	0,0184	0,0056	0,0055
2000	0,02497	0,0171	0,00545	0,00787
2100	0,0263	0,0164	0,00537	0,0099
2200	0,0282	0,0158	0,00533	0,0124
2300	0,0301	0,0152	0,0053	0,0149
2400	0,032	0,0147	0,00528	0,0173
2500	0,0335	0,0142	0,00525	0,0193
2600	0,0346	0,0138	0,00523	0,0208
2750	0,0358	0,0132	0,0052	0,0225

Valeur extrapolée

$$K_{mes} = D_{mes} (1 + 2\alpha T) \times \frac{d}{1 + 3\alpha T} \times C$$

α = coefficient de dilatation thermique (49)

C = Chaleur spécifique (11) (12)

d = densité réelle de l'échantillon

TABLEAU 6

ThO_2 N° 1 dth = 9,86 g / cm

$$K\ res = \frac{1}{5,95 + 13,4.\ 10^{-3}T}$$ T°K

T° C	K mes W/cm° C	Dmes cm/s
100 *	0,0865	0,0359
300 *	0,071	0,0274
500 *	0,0612	0,0226
700	0,053	0,0189
900	0,0462	0,0161
1100	0,041	0,0139
1300	0,0381	0,0124
1500	0,0337	0,011
1700	0,0312	0,010
1900	0,029	0,0091
2100	0,0266	0,0082
2300	0,0248	0,0075
2500	0,0235	0,0069
2700	0,022	0,0065

Valeur extrapolée

$$K\ mes = D\ mes\ (1 + 2\ \alpha T) \times \frac{d}{1 + 3\ \alpha T} \times C$$

* = mesure méthode d'Angström

α = coefficient de dilatation thermique (49)

C = chaleur spécifique (14)

d = densité réelle de l'échantillon

TABLEAU 7

d = 97,34 % dth

ThO_2 N° 2

$$K\ res = \frac{1}{4,2 + 16,6\ 10^{-3}\ T} \qquad T°C$$

T°C	Kmes W/cm°C	Dmes cm	
100 *	0,0752	0,0312	(1)
300 *	0,0654	0,0252	(1)
500 *	0,0547	0,0202	(1)
700	0,0482	0,0172	
900	0,0426	0,0146	
1100	0,0374	0,0124	
1300	0,0331	0,011	
1500	0,0298	0,0097	
1700	0,0271	0,0087	
1900	0,0249	0,0078	
2100	0,0228	0,007	
2300	0,0213	0,0064	
2500	0,0199	0,0057	
2700	0,0185	0,0054	

(1) Mesure méthode d'ANGSTROM

Valeur extrapolée

$$Kmes = D\ mes\ (1 + 2\alpha T) \times \frac{d}{1 + 3\alpha T} \times C$$

α = Coefficient de dilatation thermique (49)

C = Chaleur spécifique (14)

d = densité réelle de l'échantillon

* = mesure méthode d'Angström

TABLEAU N° 8

$D = f\left(\frac{O}{M}\right)$ pour $(U_{0,8}\ Pu_{0,2})\ O_{2-x}$

D en $cm^2\ s^{-1}$ d = 95 % dth

dth	11,05	11,02	10,99	10,94	10,885	10,78
T°C	X = 0	X = 0,01	x = 0,02	X = 0,04	0,06	0,1
500	0,0125	0,00945	0,0077	0,0069	0,00615	0,006
700	0,0105	0,0083	0,00695	0,0063	0,00565	0,0052
900	0,00915	0,0074	0,00635	0,0057	0,00525	0,0048
1100	0,00805	0,00665	0,00582	0,00535	0,00485	0,00455
1300	0,0075	0,0061	0,0056	0,0052	0,0048	0,0044
1500	0,0071	0,0059	0,00545	0,0051	0,00475	0,00435
1700	0,00675	0,0058	0,00535	0,00505	0,0047	0,0043
1900	0,00655	0,00575	0,0053	0,005	0,00465	0,00425
2100	0,00645	0,0057	0,00525	0,00495	0,0046	0,0042
2300	0,0064	0,00565	0,0052	0,0049	0,00455	0,0042
2500	0,00635	0,0056	0,00515	0,00485	0,0045	0,0041
2700	0,0063	0,00555	0,0051	0,0048	0,00445	0,00405

TABLEAU N° 9

$UPuO_{2-x}$ d = 95 % dth

K = (T, X) W/cm°C

X	0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,1
dth $\frac{g}{cm}$	11,05	11,02	10,99	10,94	10,885	10,78
T°C						
500	0,0407	0,0312	0,0256	0,0230	0,02046	0,01974
700	0,035	0,02786	0,02339	0,0208	0,0195	0,0179
900	0,0311	0,025	0,02146	0,0193	0,0177	0,0163
1100	0,0278	0,0226	0,0197	0,0182	0,0165	0,0152
1300	0,0260	0,0209	0,019	0,0177	0,0163	0,0150
1500	0,0250	0,02068	0,0188	0,0176	0,0162	0,0149
1700	0,0253	0,0214	0,0194	0,018	0,0166	0,0148
1900	0,0269	0,0232	0,0209	0,0191	0,0173	0,0149
2100	0,0303	0,026	0,0234	0,02104	0,0187	0,01546
2300	0,034	0,0293	0,0263	0,0234	0,0206	0,0165
2500	0,0379	0,0325	0,029	0,0259	0,0224	0,01789
2700	0,0400	0,0342	0,0304	0,0270	0,0234	0,0186

Valeur extrapolée

$$K_{mes} = D_{mes} (1 + 2\alpha T) \cdot \frac{d}{1 + 3\alpha T} \cdot C$$

α = Coefficient de dilatation thermique (49)

C = Chaleur spécifique (9) (11) (12) (13)

d = Densité réelle de l'échantillon

TABLEAU N° 10

$$D = f\left(\frac{Pu}{U + pu}, T\right) \qquad d = 95 \text{ dth}$$

$$Uy\ Pu_{1-y}\ O_2$$

dth	10,98	11	11,03	11,11	11,20	11,21
$T/_y$	5	10	15	30	45	50
500	0,0119	0,0130	0,0152	0,00102	0,0093	0,0095
700	0,0099	0,0106	0,0125	0,00885	0,0082	0,0083
900	0,0084	0,009	0,0107	0,00765	0,00725	0,00735
1100	0,00725	0,0077	0,0094	0,00675	0,0065	0,0066
1300	0,0064	0,0069	0,0082	0,0065	0,0061	0,0062
1500	0,0057	0,00625	0,0075	0,00625	0,0058	0,00585
1700	0,0054	0,00610	0,00725	0,0061	0,00575	0,0058
1900	0,00525	0,00595	0,00705	0,0060	0,00574	0,00575
2100	0,0052	0,00585	0,00690	0,00595	0,00565	0,00570
2300	0,00515	0,0575	0,00685	0,00594	0,0056	0,00565
2500	0,0051	0,0057	0,0068	0,00585	0,00555	0,0056
2700	0,00505	0,00565	0,00675	0,00584		

TABLEAU N° 10 (Suite)

dth	11,34	11,46	11,08
$y/_T$	76	100	26
500	0,0210	0,0155	0,0110
700	0,01025	0,0128	0,00935
900	0,0088	0,0111	0,00805
1100	0,00785	0,0098	0,00715
1300	0,0071	0,0088	0,0068
1500	0,0065	0,0079	0,0065
1700	0,00635	0,0077	0,00635
1900	0,0063	0,00755	0,0063
2100	0,00625	0,0074	0,00625
2300	0,0062	0,00725	0,0062
2500	0,00615	0,0071	0,0615
2700			0,0610

Tableau 11

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

MONOCRISTAL DT = 10.960 %R.DT = 100.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC. Spec. Heat	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
	Y			SCC
*	2 -1	-1 * -1	*	-1
C	CM. S	CAL.C . C	W/CM.DC	W.CM
6CC.C	1.6CCCE-C2	7.32CCE-C2	5.34C5E-C2	0.0
5CC.C	1.33CCE-C2	7.56CCE-C2	4.5744E-C2	9.9C79E CC
4CC.C	1.12CCE-02	7.72CCE-02	3.9249E-02	1.8380E 01
3CC.C	9.3CCCE-C3	7.83CCE-C2	3.2982E-C2	2.5594E C1
2CC.C	8.1CCCE-C3	7.92CCE-02	2.8993E-C2	3.178CE C1
1CC.C	7.1CCCE-03	8.14CCE-C2	2.6C64E-C2	3.7225E C1
CCC.C	6.3CCCE-C3	8.69CCE-C2	2.4638E-C2	4.2275E C1
9CC.C	5.9CCCE-C3	9.7CCCE-C2	2.57C3E-C2	4.73C1E C1
8CC.C	5.75CCE-03	1.C38CE-C1	2.6778E-C2	4.9920E C1
7CC.C	5.65CCE-C3	1.114CE-C1	2.821CE-C2	5.2662E C1
6CC.C	5.55CCE-03	1.204CE-C1	2.9920E-C2	5.5559E C1
5CC.C	5.45CCE-C3	1.295CE-C1	3.157CE-C2	5.8632E C1
4CC.C	5.4CCCE-C3	1.384CE-C1	3.3397E-C2	6.189CE 01
3CC.C	5.4CCCE-C3	1.46CCE-C1	3.5197E-C2	6.5323E C1

Tableau 12

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UC2 MONOCRISTAL DT = 10.960 %R.DT = 100.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
* C	2 -1 CM. S	-1 * -1 CAL.G . C	* W/CM.DC	500 -1 W.CM
500.0	1.7000E-02	7.3200E-02	5.6743E-02	0.0
700.0	1.4200E-02	7.5600E-02	4.8840E-02	1.0546E 01
900.0	1.2100E-02	7.7200E-02	4.2402E-02	1.9653E 01
1100.0	1.0200E-02	7.8300E-02	3.6174E-02	2.7499E 01
1300.0	8.9000E-03	7.9200E-02	3.1857E-02	3.4272E 01
1500.0	7.7000E-03	8.1400E-02	2.8267E-02	4.0231E 01
1700.0	6.8000E-03	8.6900E-02	2.6594E-02	4.5720E 01
1900.0	6.4000E-03	9.7000E-02	2.7881E-02	5.1157E 01
2000.0	6.2500E-03	1.0380E-01	2.9106E-02	5.3990E 01
2100.0	6.1500E-03	1.1140E-01	3.0707E-02	5.6965E 01
2200.0	6.0500E-03	1.2040E-01	3.2615E-02	6.0120E 01
2300.0	5.9500E-03	1.2950E-01	3.4466E-02	6.3478E 01
2400.0	5.9000E-03	1.3840E-01	3.6489E-02	6.7044E 01
2500.0	5.9000E-03	1.4600E-01	3.8455E-02	7.0798E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2500.0 INT. COMPRISE ENTRE 7.0944E 01 ET 7.0672E 01

Tableau 13

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

LC2 581 C.TF DT = 10.960 %R.DT = 98.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
C	CM. S -1	CAL.G -1 . C -1	W/CM.DC	5CC -1 W.CM
5CC.C	1.4CCCE-C2	7.32CCE-C2	4.5795E-C2	C.C
7CC.C	1.1ECCE-C2	7.5ECCE-C2	3.9C99E-C2	8.4727E CC
9CC.C	9.77CCE-C3	7.72CCE-C2	3.3553E-C2	1.5724E C1
11CC.C	8.4CCCE-C3	7.83CCE-C2	2.9194E-C2	2.1964E C1
13CC.C	7.25CCE-C3	7.92CCE-C2	2.5432E-C2	2.7417E C1
15CC.C	6.65CCE-C3	8.14CCE-C2	2.3524E-C2	3.2343E C1
17CC.C	6.15CCE-C3	8.65CCE-C2	2.3571E-C2	3.7043E C1
19CC.C	5.8CCCE-C3	9.7CCCE-C2	2.4762E-C2	4.1841E C1
2CCC.C	5.7CCCE-C3	1.C38CE-C1	2.6C14E-C2	4.4375E C1
21CC.C	5.57CCE-C3	1.114CE-C1	2.7254E-C2	4.7C47E C1
22CC.C	5.53CCE-C3	1.2C4CE-C1	2.9216E-C2	4.9883E C1
23CC.C	5.5CCCE-C3	1.295CE-C1	3.1222E-C2	5.2903E C1
24CC.C	5.49CCE-C3	1.384CE-C1	3.3275E-C2	5.6113E C1
25CC.C	5.45CCE-C3	1.46CCE-C1	3.4812E-C2	5.95C6E C1
26CC.C	5.41CCE-C3	1.518CE-C1	3.5894E-C2	6.3C55E C1
275C.C	5.39CCE-C3	1.575CE-C1	3.7C51E-C2	6.8562E C1

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=275C.C INT. COMPRISE ENTRE 6.8693E 01 ET 6.8476E 01

Tableau 14

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UC2 581 C.1F DT = 1C.960 %R.DT = 98.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
				SCC
	2 -1	-1 * -1	*	-1
C	CM. S	CAL.G . C	W/CM.DC	W.CM
5CC.C	1.22CCE-C2	7.32CCE-C2	3.9907E-C2	0.0
7CC.C	1.C9CCE-02	7.56CCE-C2	3.674CE-C2	7.6961E CC
SCC.C	9.25COE-03	7.72CCE-02	3.1767E-02	1.4528E C1
11CC.C	7.7CCCE-C3	7.83CCE-C2	2.6761E-C2	2.C375E C1
13CC.C	6.6CCCE-03	7.92CCE-C2	2.3152E-C2	2.5396E C1
15CC.C	6.1CCCE-C3	8.14CCE-C2	2.1545E-C2	2.9EF7E C1
1700.C	5.80C0E-C3	8.69CCE-02	2.2229E-C2	3.4218E C1
19CC.C	5.6CCCE-C3	9.7CCCE-C2	2.39CEE-C2	3.8747E 01
2C0C.C	5.45CCE-03	1.C38CE-C1	2.4873E-C2	4.118CE C1
21CC.C	5.37CC8-C3	1.114CE-C1	2.6276E-C2	4.3762E C1
22CC.C	5.33CCE-C3	1.2C4CE-C1	2.8159E-C2	4.6512E 01
23CC.C	5.3CCCE-C3	1.295CE-C1	3.CC87E-C2	4.9437E C1
24CC.C	5.28CCE-C3	1.384CE-C1	3.2002E-C2	5.2535E C1
25CC.C	5.25CCE-C3	1.46CCE-C1	3.3534E-C2	5.5756E C1
26CC.C	5.23CCE-03	1.518CE-C1	3.47CCE-C2	5.9198E C1
275C.C	5.2CCCE-C3	1.575CE-C1	3.5745E-C2	6.4496E C1

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=275C.C INT. COMPRISE ENTRE 6.4607E 01 ET 6.4517E 01

Tableau 15

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUO 2.00 5% PU DT = 10.980 %R.DT = 95.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIP.
* C	2 -1 CM. S	-1 * -1 CAL.G . C	* W/CM.DC	-1 W.CM
500.0	1.1900E-02	7.3600E-02	3.8010E-02	0.0
700.C	9.90C0E-03	7.56CCE-C2	3.2407E-02	7.0280E 00
900.0	8.4000E-03	7.7100E-02	2.7979E-02	1.3066E 01
1100.C	7.25C0E-03	7.83C0E-02	2.4471E-C2	1.8291E 01
1300.0	6.4000E-03	7.98C0E-C2	2.1968E-02	2.2883E 01
1500.C	5.7000E-03	8.17C0E-02	1.9988E-C2	2.7059E 01
1700.C	5.4000E-03	8.690CE-02	2.0099E-02	3.1081E 01
1900.C	5.2500E-03	9.66C0E-02	2.1677E-02	3.5242E 01
2100.C	5.2000E-03	1.1100E-01	2.4621E-02	3.9834E 01
2300.C	5.15C0E-03	1.282CE-01	2.8107E-02	4.5076E 01
2500.C	5.1000E-03	1.4420E-01	3.1247E-02	5.1039E 01
2700.C	5.05C0E-03	1.5440E-01	3.3065E-02	5.7531E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 5.7620E 01 ET 5.7436E 01

Tableau 16

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 2.00 1G% PU DT = 11.000 %R.DT = 95.0

TEMP (°C)	DIFFUSIVITE (CM. S -1 2)	CHAL.SPEC. (CAL.G -1 . °C -1)	CONDUCT.DIR. (W/CM.°C)	INTEG.DIR. 500 (W.CM -1)
500.0	1.3000E-02	7.4000E-02	4.1825E-02	0.0
700.0	1.0600E-02	7.6000E-02	3.4945E-02	7.6708E 00
900.0	9.0000E-03	7.7600E-02	3.0227E-02	1.4173E 01
1100.0	7.7000E-03	7.8600E-02	2.6137E-02	1.9765E 01
1300.0	6.9000E-03	7.9800E-02	2.3727E-02	2.4706E 01
1500.0	6.2500E-03	8.1600E-02	2.1930E-02	2.9270E 01
1700.0	6.1000E-03	8.7000E-02	2.2772E-02	3.3751E 01
1900.0	5.9500E-03	9.6600E-02	2.4612E-02	3.8448E 01
2100.0	5.8500E-03	1.1040E-01	2.7600E-02	4.3632E 01
2300.0	5.7500E-03	1.2700E-01	3.1145E-02	4.9499E 01
2500.0	5.7000E-03	1.4300E-01	3.4695E-02	5.6108E 01
2700.0	5.6500E-03	1.5320E-01	3.6773E-02	6.3296E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 6.3418E 01 ET 6.3185E 01

Tableau 17

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 2.00 15% PU DT = 11.030 %R.DT = 95.0

TEMP * C	DIFFUSIVITE 2 -1 CM. S	CHAL.SPEC. -1 * -1 CAL.G . C	CONDUCT.DIR. * W/CM.DC	INTEG.DIR. 500 -1 W.CM
500.0	1.5200E-02	7.4200E-02	4.9169E-02	0.0
700.0	1.2500E-02	7.6100E-02	4.1376E-02	9.0449E 00
900.0	1.0700E-02	7.7600E-02	3.6035E-02	1.6791E 01
1100.0	9.4000E-03	7.8800E-02	3.2075E-02	2.3523E 01
1300.0	8.2000E-03	7.9900E-02	2.8310E-02	2.9502E 01
1500.0	7.5000E-03	8.1700E-02	2.6420E-02	3.5011E 01
1700.0	7.2500E-03	8.7000E-02	2.7139E-02	4.0373E 01
1900.0	7.0500E-03	9.6400E-02	2.9182E-02	4.5943E 01
2100.0	6.9000E-03	1.1000E-01	3.2524E-02	5.2066E 01
2300.0	6.8500E-03	1.2610E-01	3.6940E-02	5.9005E 01
2500.0	6.8000E-03	1.4200E-01	4.1213E-02	6.6850E 01
2700.0	6.7500E-03	1.5160E-01	4.3592E-02	7.5389E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 7.5519E 01 ET 7.5257E 01

Tableau 18

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 2.00 20% PU DT = 11.050 %R.DT = 95.0

TEMP * C	DIFFUSIVITE 2 -1 CM. S	CHAL.SPEC. -1 * -1 CAL.G . C	CONDUCT.DIR. * W/CM.DC	INTEG.DIR. 500 -1 W.CM
500.0	1.2500E-02	7.4600E-02	4.0726E-02	0.0
700.0	1.0500E-02	7.6500E-02	3.5002E-02	7.5440E 00
900.0	9.1500E-03	7.8100E-02	3.1070E-02	1.4124E 01
1100.0	8.0500E-03	7.9700E-02	2.7833E-02	2.0000E 01
1300.0	7.5000E-03	8.0100E-02	2.6005E-02	2.5374E 01
1500.0	7.1000E-03	8.1700E-02	2.5056E-02	3.0451E 01
1700.0	6.7500E-03	8.7200E-02	2.5371E-02	3.5468E 01
1900.0	6.5500E-03	9.6000E-02	2.7048E-02	4.0699E 01
2100.0	6.4500E-03	1.0980E-01	3.0402E-02	4.6421E 01
2300.0	6.4000E-03	1.2460E-01	3.4165E-02	5.2861E 01
2500.0	6.3500E-03	1.4040E-01	3.8121E-02	6.0108E 01
2700.0	6.3000E-03	1.5000E-01	4.0329E-02	6.7998E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 6.8120E 01 ET 6.7921E 01

Tableau 19

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 1.99 20% PU DT = 11.020 %R.DT = 95.0

TEMP (°C)	DIFFUSIVITE (CM². S⁻¹)	CHAL.SPEC. (CAL.G⁻¹ . °C⁻¹)	CONDUCT.DIR. (W/CM.DC)	INTEG.DIR. (500 W.CM⁻¹)
500.0	9.4500E-03	7.5700E-02	3.1158E-02	0.0
700.0	8.3000E-03	7.7200E-02	2.7845E-02	5.9024E 00
900.0	7.4000E-03	7.7900E-02	2.4995E-02	1.1180E 01
1100.0	6.6500E-03	7.8700E-02	2.2642E-02	1.5920E 01
1300.0	6.1000E-03	7.9450E-02	2.0922E-02	2.0264E 01
1500.0	5.9000E-03	8.1000E-02	2.0587E-02	2.4409E 01
1700.0	5.8000E-03	8.5950E-02	2.1430E-02	2.8584E 01
1900.0	5.7500E-03	9.4250E-02	2.3249E-02	3.3027E 01
2100.0	5.7000E-03	1.0715E-01	2.6148E-02	3.7954E 01
2300.0	5.6500E-03	1.2190E-01	2.9427E-02	4.3513E 01
2500.0	5.6000E-03	1.3685E-01	3.2680E-02	4.9737E 01
2700.0	5.5500E-03	1.4595E-01	3.4475E-02	5.6480E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 5.6548E 01 ET 5.6433E 01

Tableau 20

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 1.98 20% PU DT = 10.990 %R.DT = 95.0

TEMP (°C)	DIFFUSIVITE ($CM^2.S^{-1}$)	CHAL.SPEC. ($CAL.G^{-1}.°C^{-1}$)	CONDUCT.DIR. (W/CM.DC)	INTEG.DIR. ($W.CM^{-1}.°C$)
500.0	7.7000E-03	7.6600E-02	2.5620E-02	0.0
700.0	6.9500E-03	7.7600E-02	2.3373E-02	4.8895E 00
900.0	6.3500E-03	7.8100E-02	2.1445E-02	9.3542E 00
1100.0	5.8200E-03	7.8400E-02	1.9687E-02	1.3473E 01
1300.0	5.6000E-03	7.8800E-02	1.8998E-02	1.7343E 01
1500.0	5.4500E-03	8.0300E-02	1.8801E-02	2.1095E 01
1700.0	5.3500E-03	8.4700E-02	1.9427E-02	2.4892E 01
1900.0	5.3000E-03	9.2500E-02	2.0974E-02	2.8919E 01
2100.0	5.2500E-03	1.0450E-01	2.3424E-02	3.3357E 01
2300.0	5.2000E-03	1.1920E-01	2.6412E-02	3.8340E 01
2500.0	5.1500E-03	1.3330E-01	2.9195E-02	4.3905E 01
2700.0	5.1000E-03	1.4190E-01	3.0717E-02	4.9925E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 4.9981E 01 ET 4.9898E 01

Tableau 21

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 1.96 20% PU DT = 10.940 %R.DT = 95.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
* C	2 -1 CM. S	-1 * -1 CAL.G . C	* W/CM.DC	500 -1 W.CM
500.C	6.9000E-03	7.7100E-02	2.3003E-02	0.0
700.C	6.3000E-03	7.8300E-02	2.1281E-02	4.3995E 00
900.0	5.7000E-03	7.8700E-02	1.9309E-02	8.4416E'00
1100.C	5.3500E-03	7.9100E-02	1.8176E-02	1.2216E 01
1300.C	5.2000E-03	7.9300E-02	1.7672E-02	1.5803E 01
1500.C	5.1000E-03	8.0600E-02	1.7579E-02	1.9299E 01
1700.C	5.0500E-03	8.3700E-02	1.8038E-02	2.2828E 01
1900.C	5.0000E-03	9.0000E-02	1.9164E-02	2.6536E 01
2100.C	4.9500E-03	1.0040E-01	2.1122E-02	3.0569E 01
2300.0	4.9000E-03	1.1330E-01	2.3548E-02	3.5047E 01
2500.C	4.8500E-03	1.2710E-01	2.6096E-02	4.0010E 01
2700.0	4.8000E-03	1.3420E-01	2.7217E-02	4.5356E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 4.5419E 01 ET 4.5369E 01

Tableau 22

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 1.94 2C? PU DT = 10.885 ?R.DT = 95.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
* C	2 -1 CM. S	-1 * -1 CAL.G . C	* W/CM.DC	500 -1 W.CM
500.C	6.1500E-03	7.7400E-02	2.0479E-C2	0.0
700.C	5.65CCE-03	7.905CE-02	1.9171E-02	3.9519E 00
900.C	5.2500E-03	7.9600E-02	1.7898E-02	7.6331E 00
110C.C	4.8500E-03	7.98C0E-02	1.6539E-02	1.1099E 01
1300.C	4.80C0E-03	8.00C0E-02	1.6374E-02	1.4410E 01
1500.C	4.7500E-03	8.0600E-02	1.6290E-02	1.7646E C1
1700.C	4.7000E-03	8.34C0E-02	1.6644E-02	2.0904E 01
1900.C	4.6500E-03	8.82C0E-02	1.7379E-02	2.4293E C1
2100.C	4.60C0E-03	9.6300E-02	1.8733E-02	2.7922E 01
2300.C	4.55CCE-03	1.C8CCE-01	2.0739E-02	3.1879E C1
2500.C	4.5000E-03	1.1900E-01	2.2556E-02	3.6198E 01
27CC.C	4.45CCE-03	1.26C0E-01	2.3571E-C2	4.C820E 01

PCLYNCME DE LISSAGE DE CEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 4.0869E 01 ET 4.0821E 01

Tableau 23

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 1.90 20% PU DT = 10.780 %R.DT = 95.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
* C	2 -1 CM. S	-1 * -1 CAL.G . C	* W/CM.DC	50C -1 W.CM
500.C	6.C000E-03	7.7600E-02	1.9838E-02	0.0
700.C	5.2CCCE-C3	7.94CCE-C2	1.7552E-02	3.7129E 00
900.C	4.8000E-03	8.0000E-02	1.6287E-02	7.0765E 00
110C.C	4.5500E-03	8.0300E-02	1.5463E-02	1.0248E 01
1300.C	4.40C0E-03	8.0500E-02	1.4958E-02	1.3302E 01
150C.C	4.35C0E-03	8.C90CE-02	1.4830E-02	1.6282E 01
1700.C	4.3000E-03	8.2100E-02	1.4845E-02	1.9225E 01
1900.C	4.25CCE-C3	8.38C0E-02	1.4946E-C2	2.2187E C1
2100.C	4.2000E-03	8.8200E-02	1.5514E-02	2.5239E 01
230C.C	4.1500E-03	9.550CE-02	1.6565E-02	2.8457E C1
2500.C	4.1000E-03	1.0480E-01	1.7924E-02	3.1898E 01
270C.C	4.05C0E-03	1.107CE-01	1.8666E-C2	3.5558E C1

PCLYNCME CE LISSAGE CE CEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 3.5627E 01 ET 3.5546E 01

Tableau 24

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

DT = 11.080 %R.DT = 95.

UPUO 2.00 26% PU

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
C	CM. S -1 2	CAL.G -1 . C -1	W/CM.DC *	W.CM -1
500.0	1.1000E-02	7.5100E-02	3.6177E-02	0.0
700.0	9.3500E-03	7.7000E-02	3.1457E-02	6.7244E 00
900.0	9.0500E-03	7.8100E-02	2.7409E-02	1.2582E 01
1100.0	7.1500E-03	7.9200E-02	2.4633E-02	1.7807E 01
1300.0	6.8000E-03	8.0300E-02	2.3701E-02	2.2620E 01
1500.0	6.5000E-03	8.2000E-02	2.3086E-02	2.7244E 01
1700.0	6.3500E-03	8.6900E-02	2.3850E-02	3.1920E 01
1900.0	6.3000E-03	9.5500E-02	2.5951E-02	3.6894E 01
2100.0	6.2500E-03	1.0840E-01	2.9163E-02	4.2393E 01
2300.0	6.2000E-03	1.2320E-01	3.2814E-02	4.8586E 01
2500.0	6.1500E-03	1.3840E-01	3.6494E-02	5.5526E 01
2700.0	6.1000E-03	1.4820E-01	3.8685E-02	6.3074E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 6.3198E 01 ET 6.3035E 01

Tableau 25

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 2.0C 30% PU DT = 11.110 %R.DT = 95.0

TEMP (°C)	DIFFUSIVITE (CM. S^{2} $^{-1}$)	CHAL.SPEC. (CAL.G^{-1} . C^{-1} * °C)	CONDUCT.DIR. (W/CM.DC)	INTEG.DIR. $\int_{500}^{*}$ (W.CM^{-1})
500.0	1.0200E-02	7.5000E-02	3.3592E-02	0.0
700.0	8.8500E-03	7.6800E-02	2.9778E-02	6.3047E 00
900.0	7.6500E-03	7.8300E-02	2.6184E-02	1.1865E 01
1100.0	6.7500E-03	7.9500E-02	2.3406E-02	1.6859E 01
1300.0	6.5000E-03	8.0500E-02	2.2773E-02	2.1473E 01
1500.0	6.2500E-03	8.2000E-02	2.2258E-02	2.5914E 01
1700.0	6.1000E-03	8.7000E-02	2.3000E-02	3.0408E 01
1900.0	6.0000E-03	9.5600E-02	2.4808E-02	3.5181E 01
2100.0	5.9500E-03	1.0800E-01	2.7736E-02	4.0440E 01
2300.0	5.9000E-03	1.2280E-01	3.1209E-02	4.6336E 01
2500.0	5.8500E-03	1.3750E-01	3.4581E-02	5.2913E 01
2700.0	5.8000E-03	1.4720E-01	3.6633E-02	6.0058E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2700.0 INT. COMPRISE ENTRE 6.0169E 01 ET 6.0036E 01

Tableau 26

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUO 2.00 45% PU DT = 11.200 %R.DT = 95.0

TEMP (°C)	DIFFUSIVITE (CM.**2 S**-1)	CHAL.SPEC. (CAL.G**-1 . C**-1)	CONDUCT.DIR. (W/CM.DC)	INTEG.DIR. 500 (W.CM**-1)
500.0	9.3000E-03	7.6000E-02	3.1288E-02	0.0
700.0	8.2000E-03	7.7800E-02	2.8176E-02	5.9553E 00
900.0	7.2500E-03	7.9000E-02	2.5240E-02	1.1294E 01
1100.0	6.5000E-03	7.9900E-02	2.2836E-02	1.6087E 01
1300.0	6.1000E-03	8.0800E-02	2.1625E-02	2.0497E 01
1500.0	5.8000E-03	8.2300E-02	2.0899E-02	2.4734E 01
1700.0	5.7500E-03	8.7000E-02	2.1856E-02	2.9024E 01
1900.0	5.7800E-03	9.5000E-02	2.3941E-02	3.3573E 01
2100.0	5.6500E-03	1.0610E-01	2.6084E-02	3.8549E 01
2300.0	5.6000E-03	1.1920E-01	2.8987E-02	4.4064E 01
2500.0	5.5500E-03	1.3320E-01	3.2039E-02	5.0170E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2500.0 INT. COMPRISE ENTRE 5.0261E 01 ET 5.0103E 01

Tableau 27

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 2.CO 50% PU DT = 11.210 %R.DT = 95.0

TEMP I C	DIFFUSIVITE I 2 -1 CM. S	CHAL.SPEC. I -1 * -1 CAL.G . C	CONDUCT.DIR. I * W/CM.DC	INTEG.DIR. I 500 -1 W.CM
500.0	9.5000E-03	7.6400E-02	3.2158E-02	0.0
700.0	8.3000E-03	7.8100E-02	2.8656E-02	6.0836E 00
900.0	7.3500E-03	7.9400E-02	2.5740E-02	1.1517E 01
1100.0	6.6000E-03	8.0100E-02	2.3266E-02	1.6402E 01
1300.0	6.2000E-03	8.1000E-02	2.2054E-02	2.0900E 01
1500.0	5.8500E-03	8.2300E-02	2.1098E-02	2.5204E 01
1700.0	5.8000E-03	8.7000E-02	2.2066E-02	2.9529E 01
1900.0	5.7500E-03	9.4800E-02	2.3787E-02	3.4086E 01
2100.0	5.7000E-03	1.0550E-01	2.6189E-02	3.9057E 01
2300.0	5.6500E-03	1.1800E-01	2.8977E-02	4.4575E 01
2500.0	5.6000E-03	1.3200E-01	3.2065E-02	5.0691E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2500.0 INT. COMPRISE ENTRE 5.0789E 01 ET 5.0613E 01

Tableau 28

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

UPUC 2.00 76% PU DT = 11.340 %R.DT = 95.0

TEMP * C	DIFFUSIVITE 2 -1 CM. S	CHAL.SPEC. -1 * -1 CAL.G . C	CONDUCT.DIR. * W/CM.DC	INTEG.DIR. 500 -1 W.CM
500.0	1.2000E-02	7.8000E-02	4.1952E-02	0.0
700.0	1.0250E-02	7.9400E-02	3.6394E-02	7.8254E 00
900.0	8.8000E-03	8.0400E-02	3.1568E-02	1.4628E 01
1100.0	7.8500E-03	8.1000E-02	2.8308E-02	2.0587E 01
1300.0	7.1000E-03	8.1800E-02	2.5800E-02	2.5926E 01
1500.0	6.5000E-03	8.2800E-02	2.3858E-02	3.0897E 01
1700.0	6.3500E-03	8.7000E-02	2.4438E-02	3.5761E 01
1900.0	6.3000E-03	9.3800E-02	2.6087E-02	4.0770E 01
2100.0	6.2500E-03	1.0210E-01	2.8113E-02	4.6138E 01
2300.0	6.2000E-03	1.1220E-01	3.0585E-02	5.2018E 01
2500.0	6.1500E-03	1.2480E-01	3.3680E-02	5.8466E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2500.0 INT. COMPRISE ENTRE 5.8593E 01 ET 5.8360E 01

Tableau 29

INTEGRALE DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

NUMERO 1

PUO 2.00 DT = 11.460 %R.DT = 95.0

TEMP	DIFFUSIVITE	CHAL.SPEC.	CONDUCT.DIR.	INTEG.DIR.
* C	2 -1 CM. S	-1 * -1 CAL.G . C	* W/CM.DC	-1 W.CM
500.0	1.5500E-02	7.9600E-02	5.5885E-02	0.0
700.C	1.2800E-02	8.09CCE-02	4.6797E-02	1.0255E 01
900.0	1.1100E-02	8.1500E-02	4.0791E-02	1.909°E 01
1100.C	9.80C0E-03	8.1900E-02	3.6111E-02	2.6625E 01
1300.0	8.80C0E-03	8.2500E-02	3.2593E-02	3.3412E 01
1500.C	7.9000E-03	8.3400E-02	2.9516E-02	3.9662E 01
1700.C	7.7000E-03	8.70C0E-02	2.9947E-02	4.5666E 01
1900.C	7.5500E-03	9.2600E-02	3.1189E-02	5.1703E 01
2100.C	7.40C0E-03	9.9100E-02	3.2649E-02	5.8014E 01
2300.0	7.2500E-03	1.068CE-01	3.4404E-02	6.4749E 01
2500.C	7.0000E-03	1.1780E-01	3.6567E-02	7.1894E 01

POLYNOME DE LISSAGE DE DEGRE 5

PRECISION DE L'INTEGRALE

A TEMP=2500.0 INT. COMPRISE ENTRE 7.2045E 01 ET 7.1720E 01

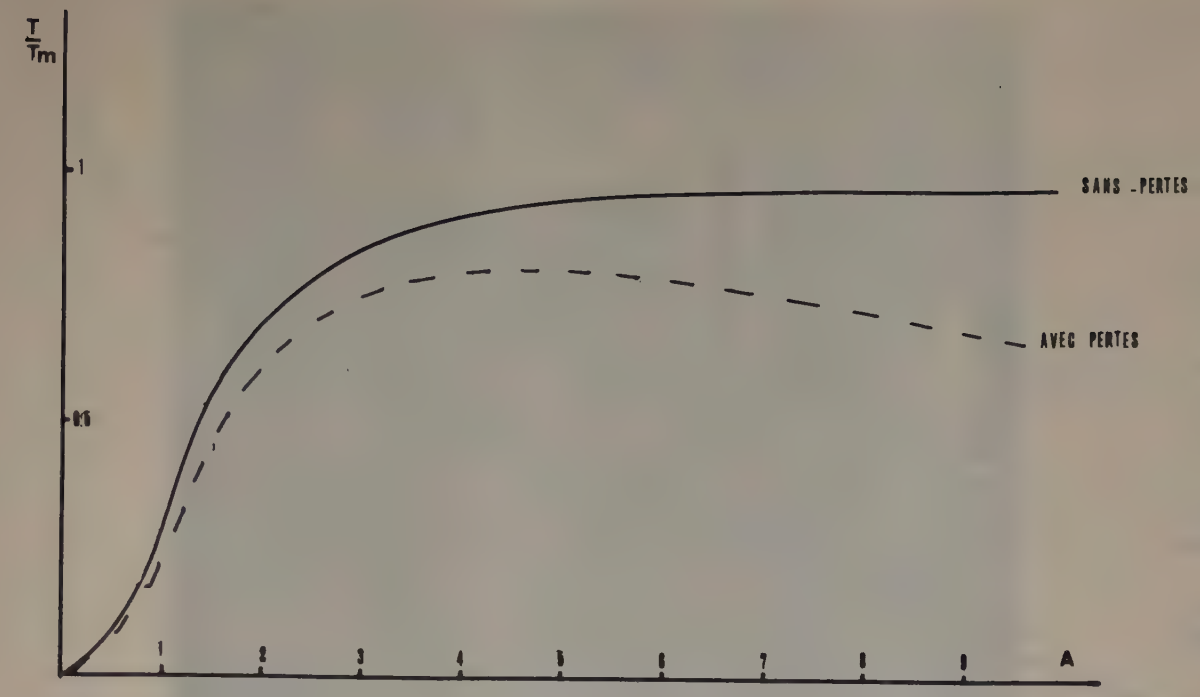


Figure 1 - Aspect des variations de température sur la face arrière de l'échantillon.

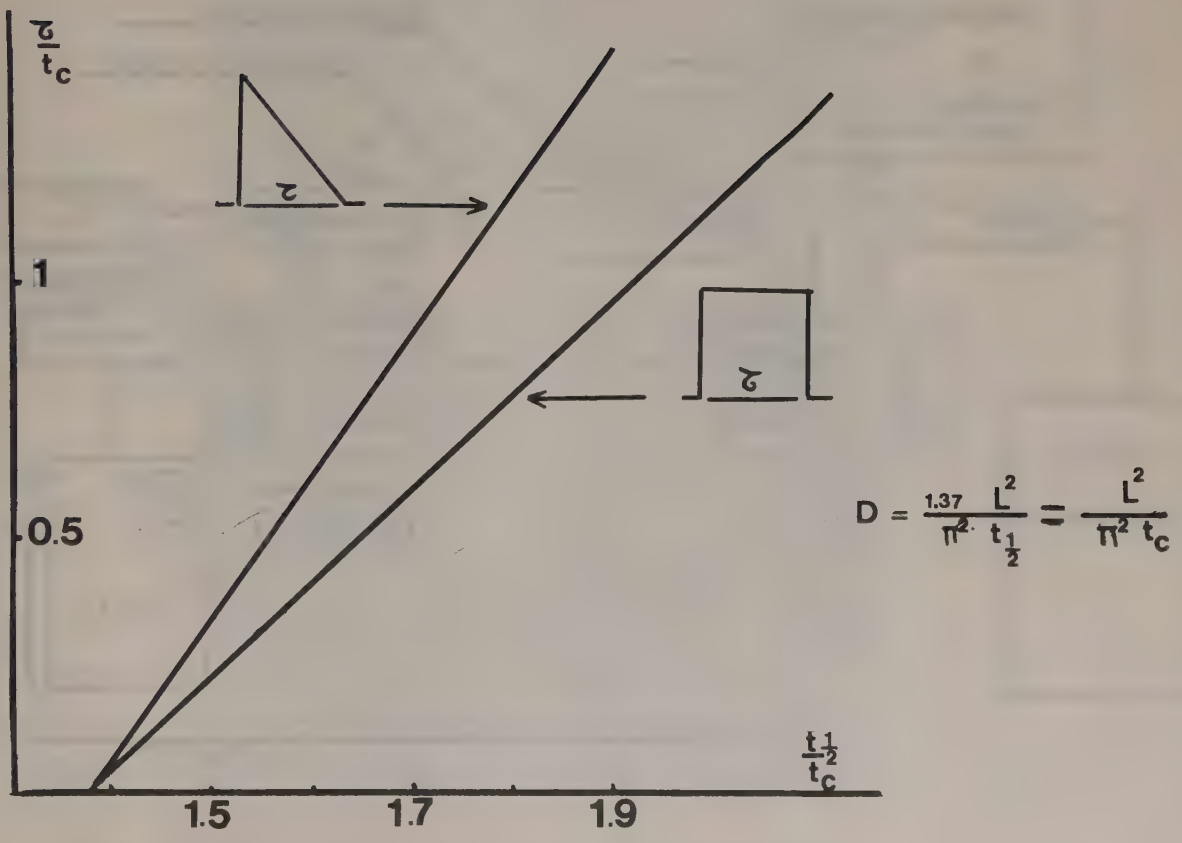


Figure 2 - Influence de la forme et de la durée d'apport d'énergie (3) (4).

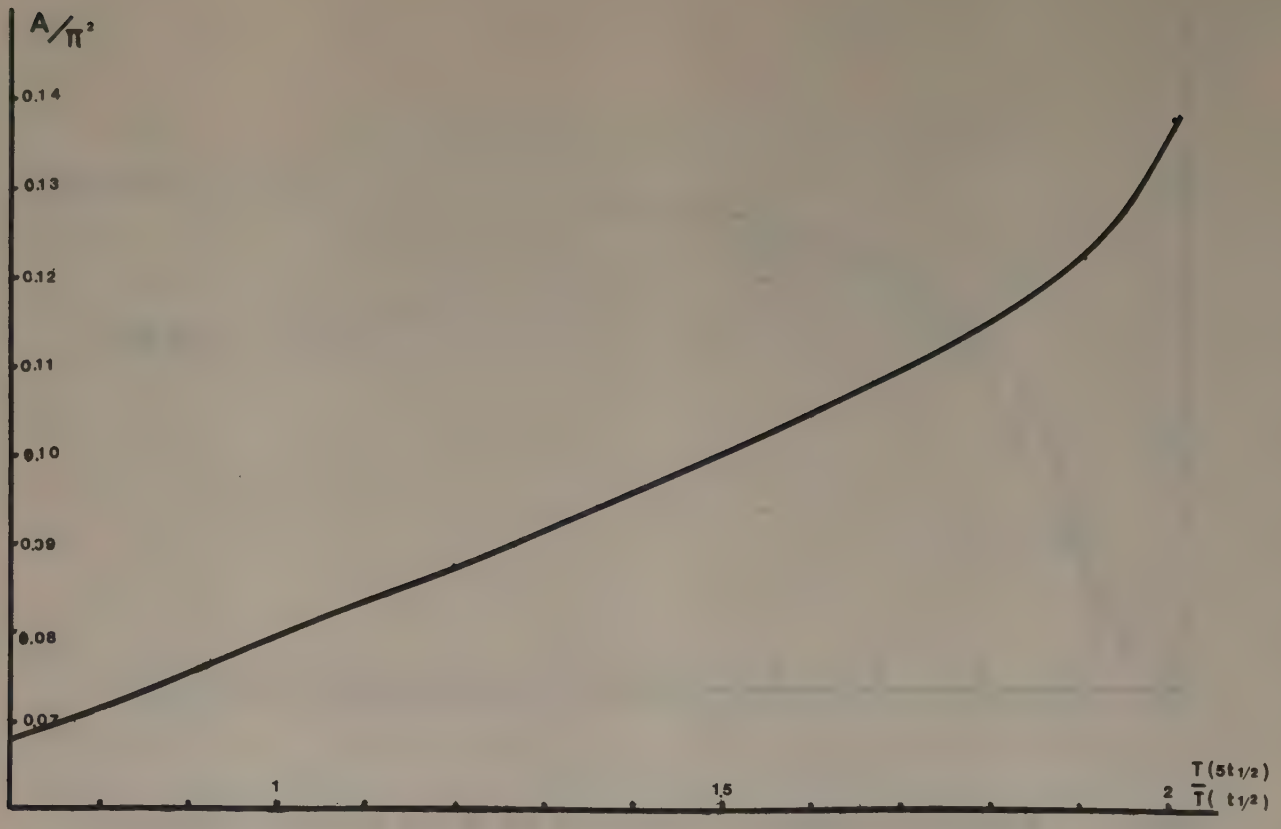


Figure 3 - Courbe de correction de COWAN

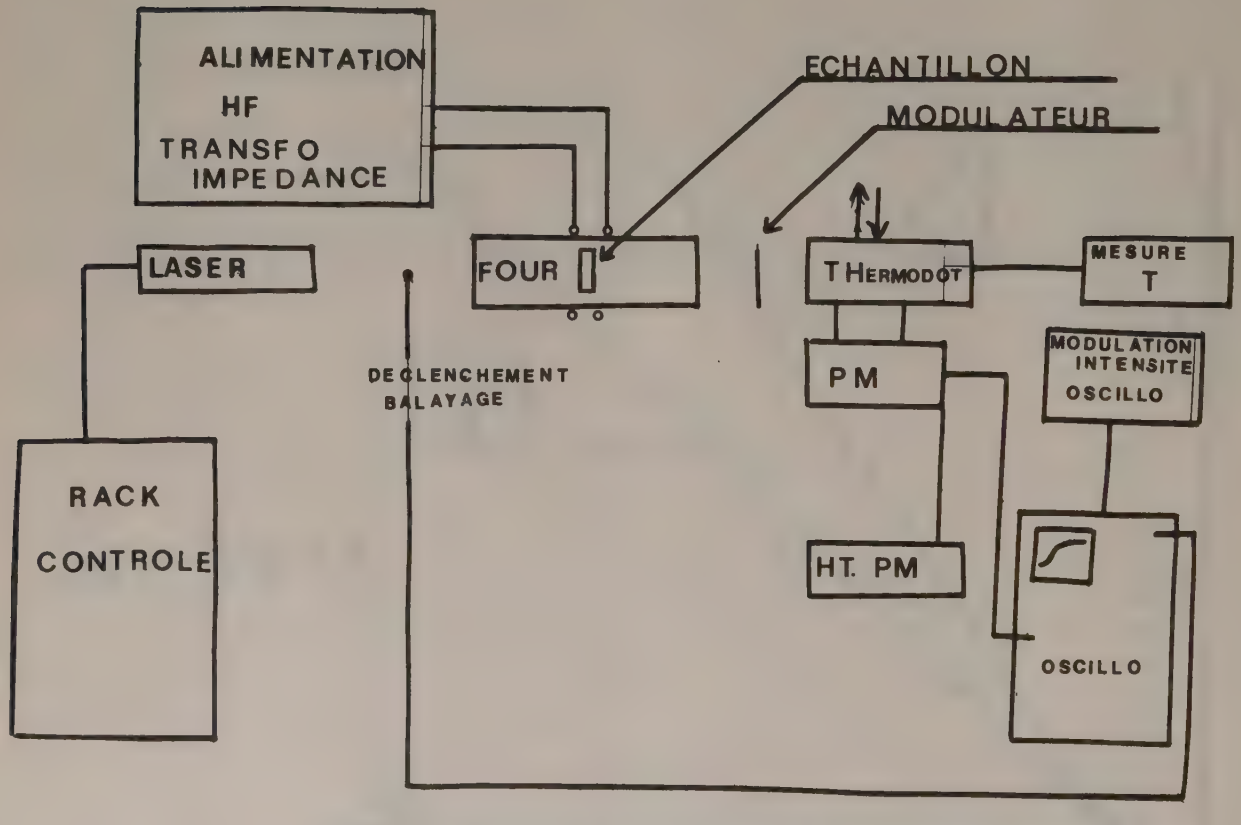


Figure 4 - Schéma d'ensemble du dispositif expérimental

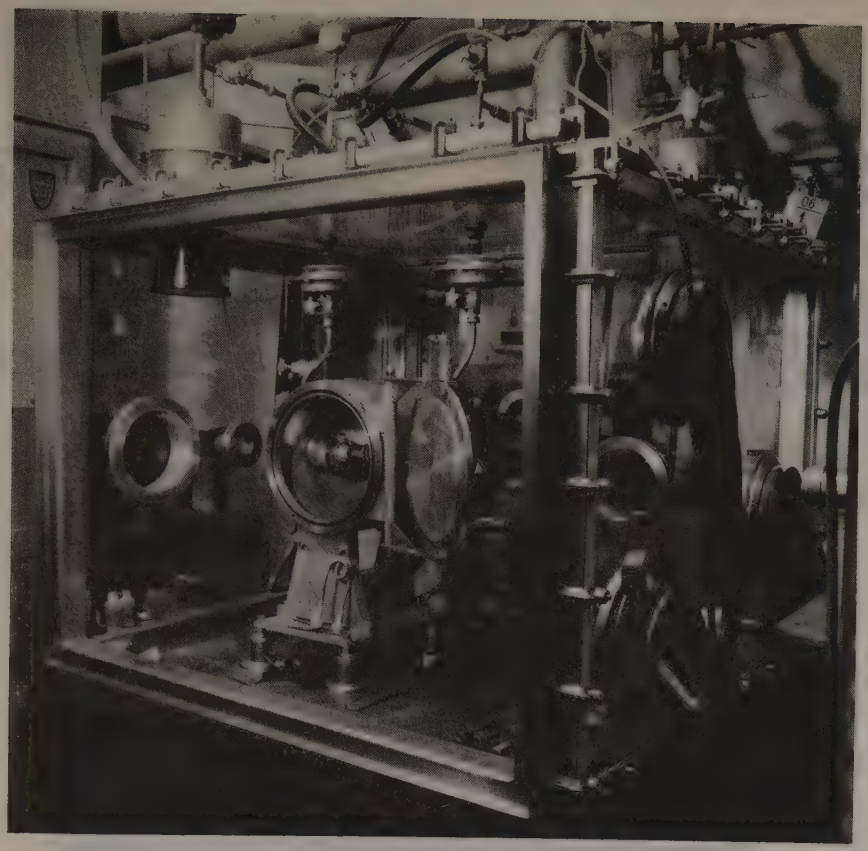


Figure 5 -

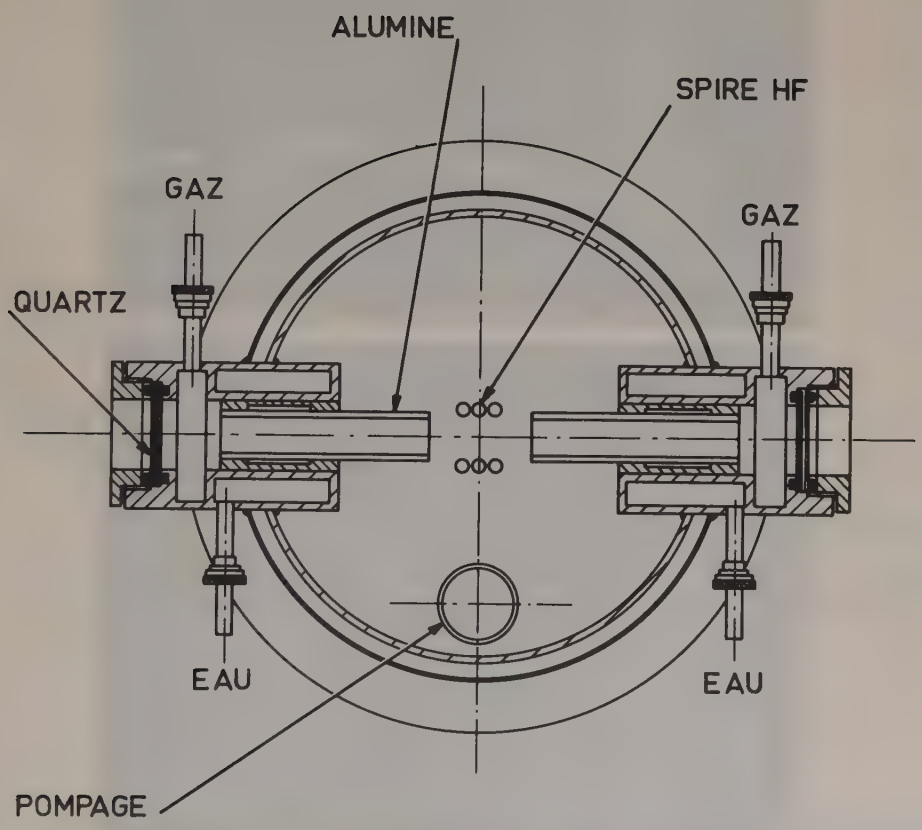
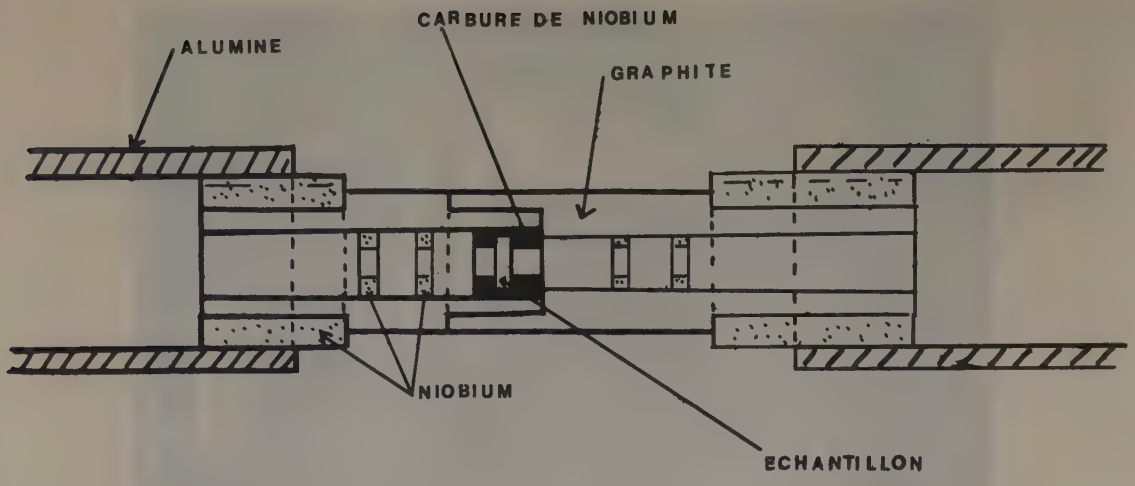


Figure 6 - Enceinte de chauffage



Les couronnes placées en avant et en arrière du PE sont destinées à limiter les courants de convection.

Figure 7 - Vue en coupe du porte échantillon

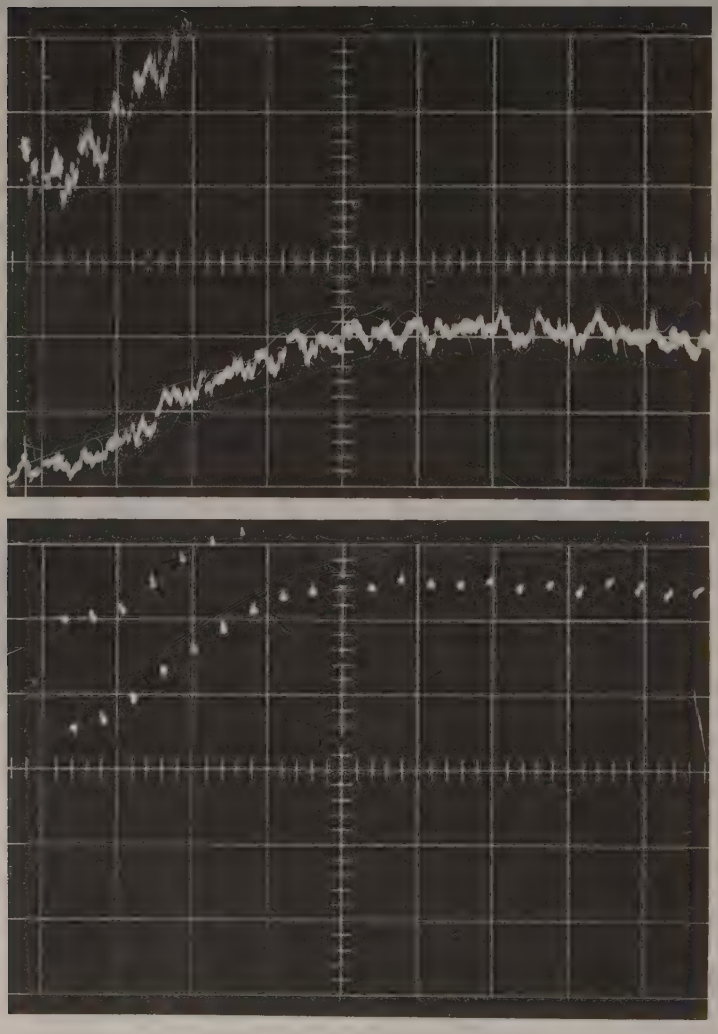


Figure 8 - Enregistrement des températures sur la face arrière de l'échantillon avec et sans anti-parasitage (modulation de l'intensité de l'oscilloscope)

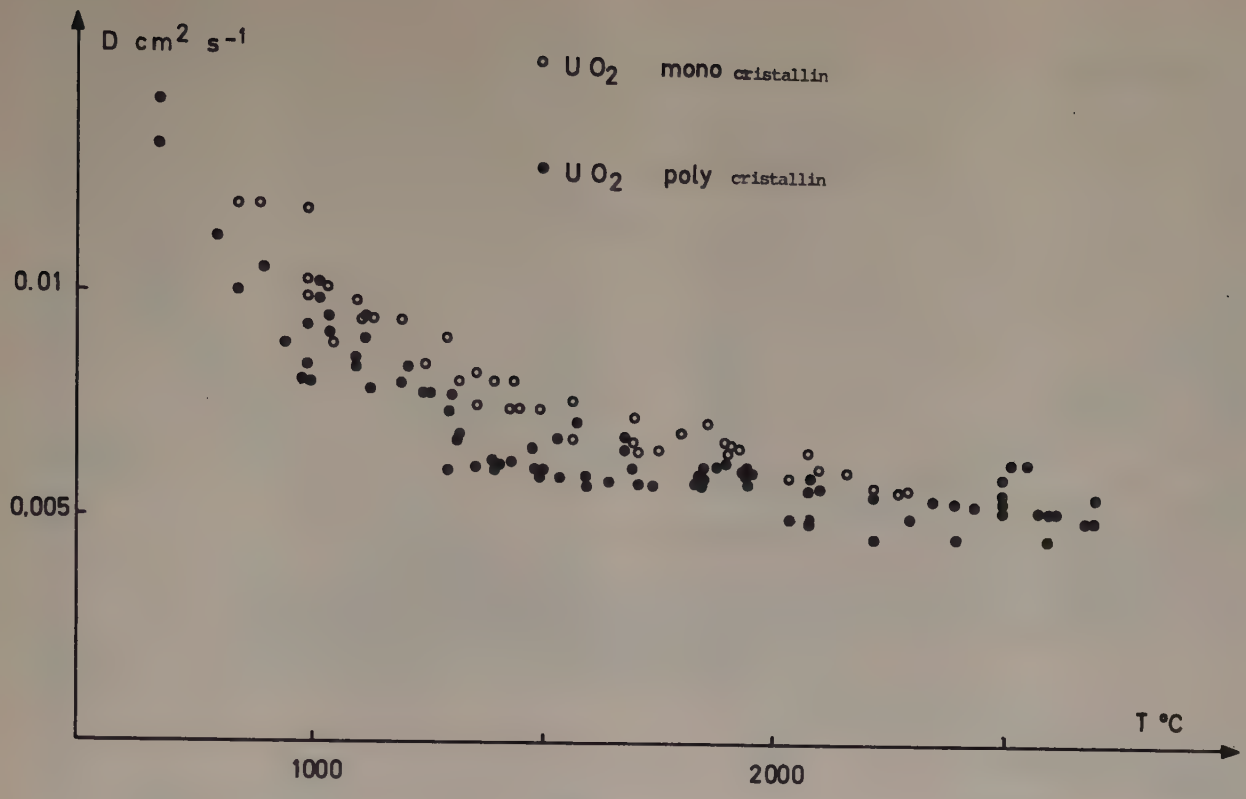


Figure 9 -

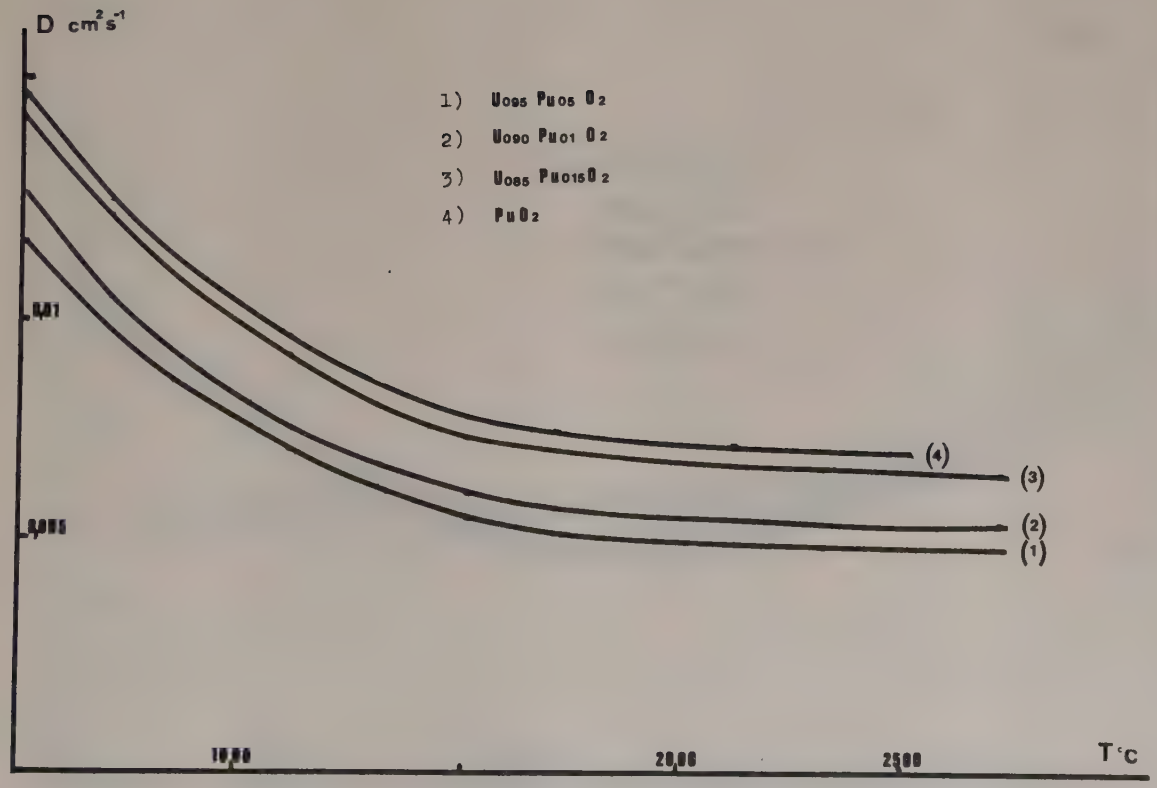


Figure 10 -

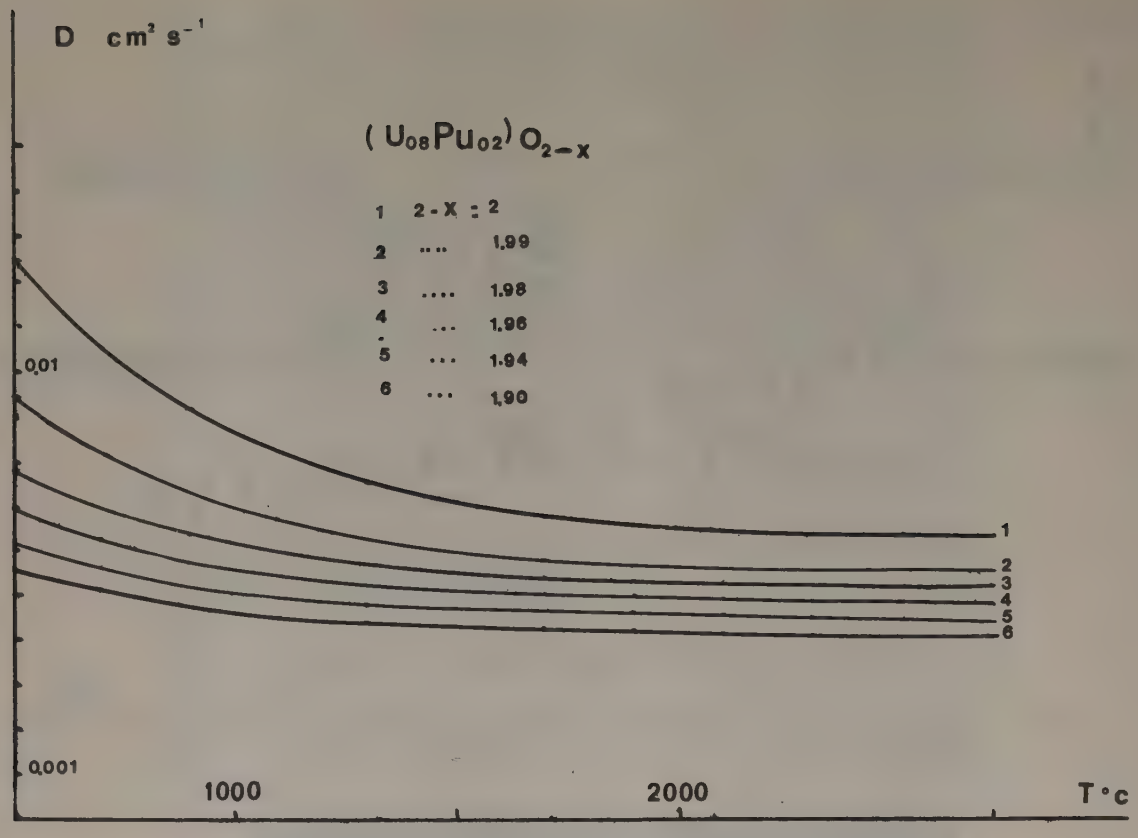


Figure 11 -

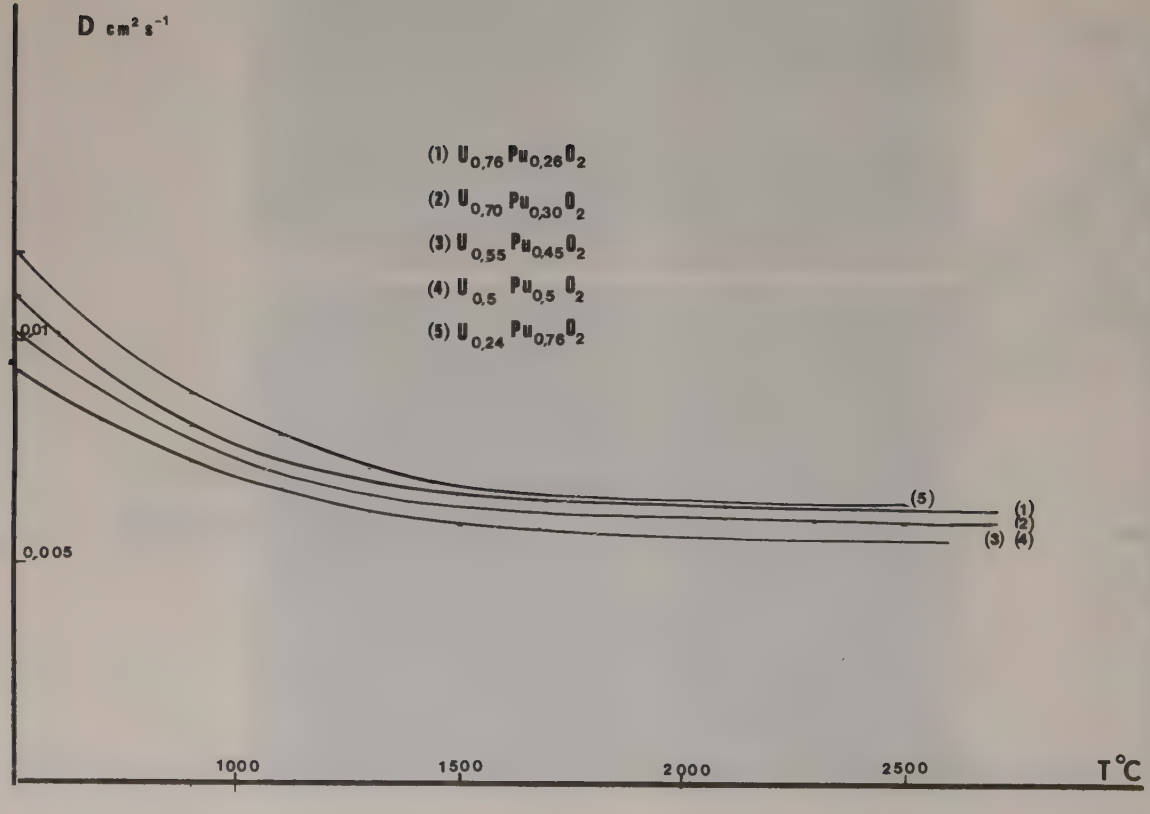


Figure 12 -

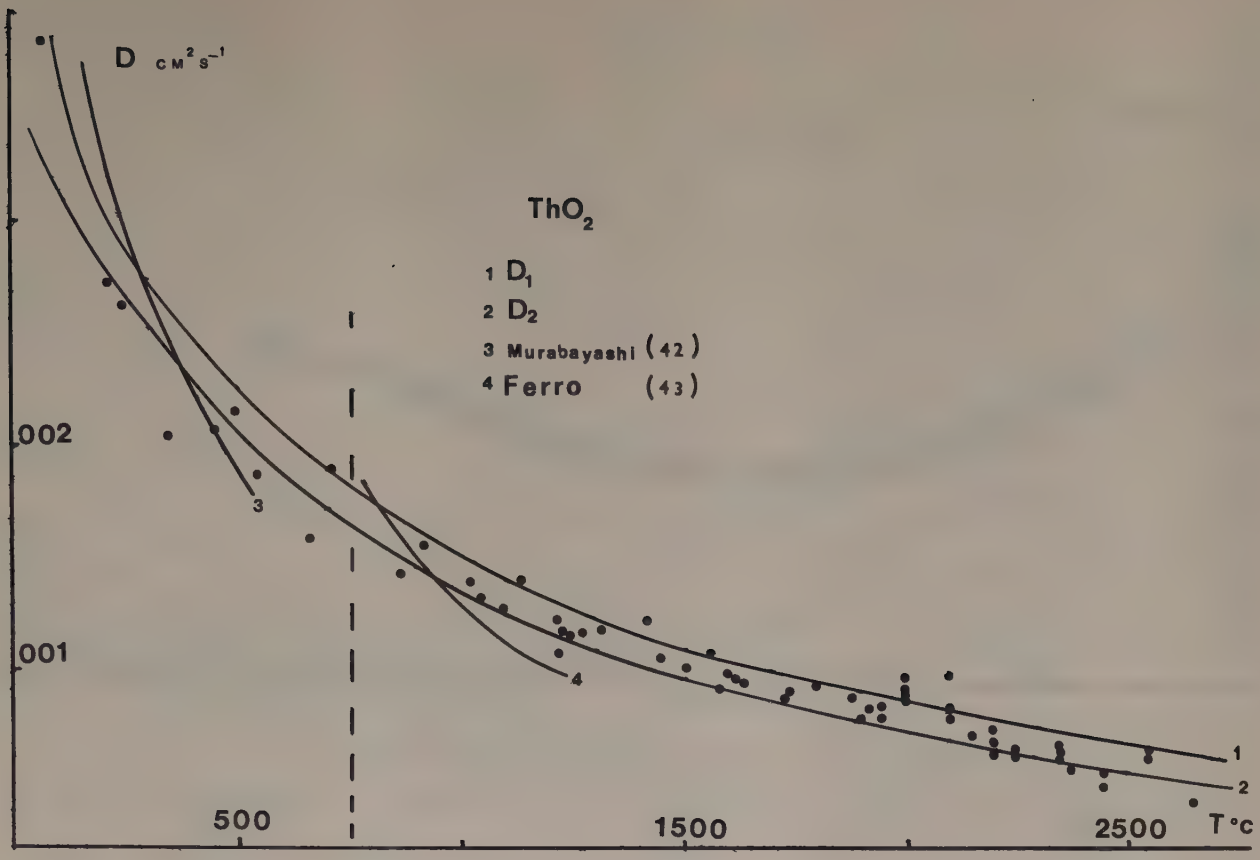


Figure 13 -

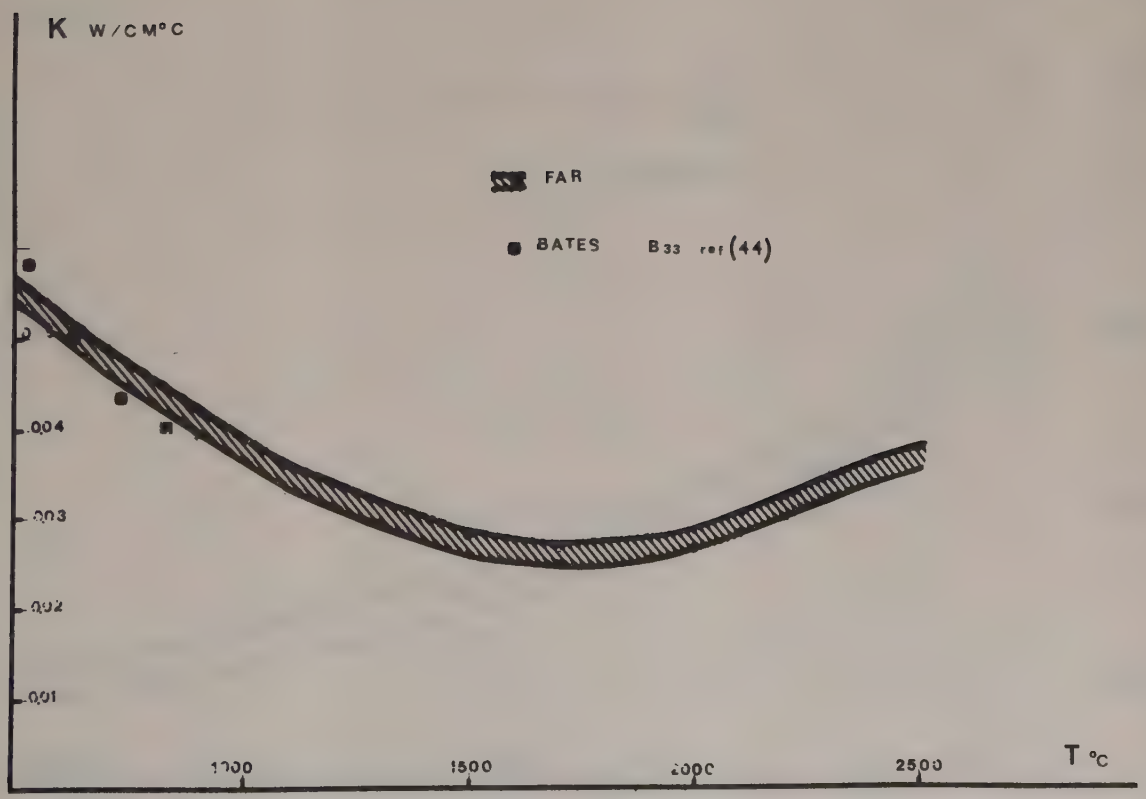


Figure 14 - UO_2 Monocristallin

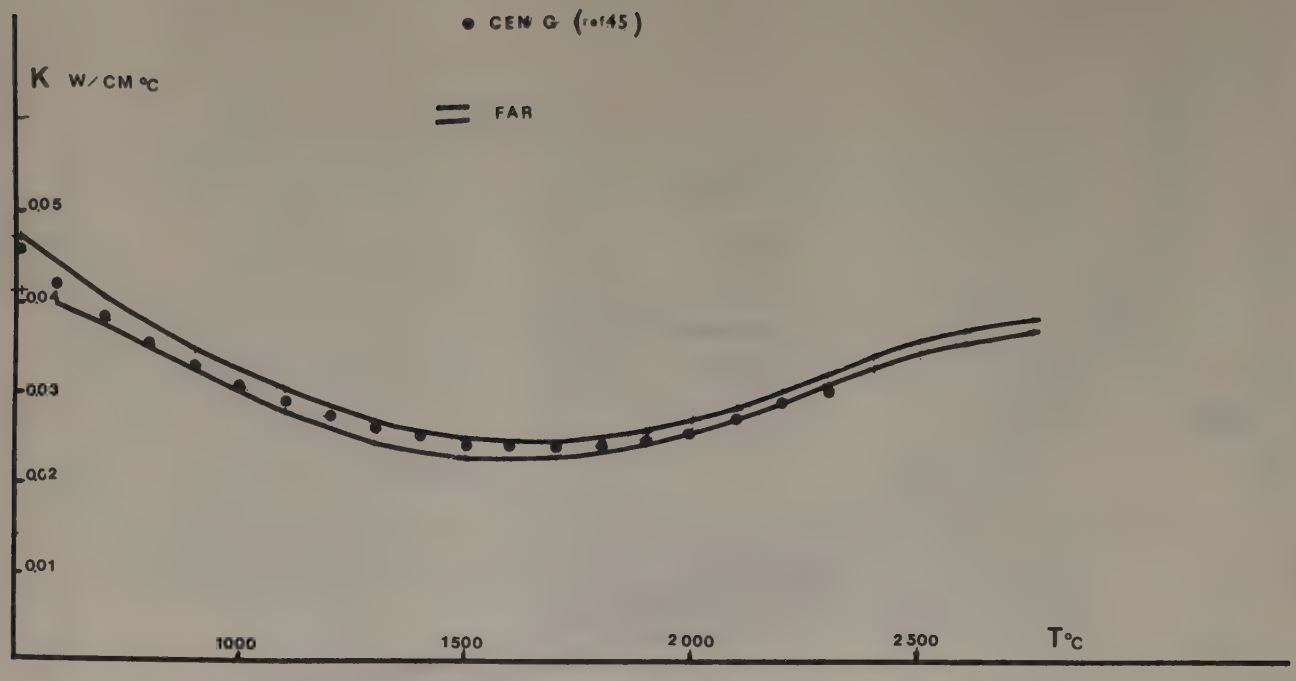


Figure 15 - UO_2 Polycristallin (98 % dth)

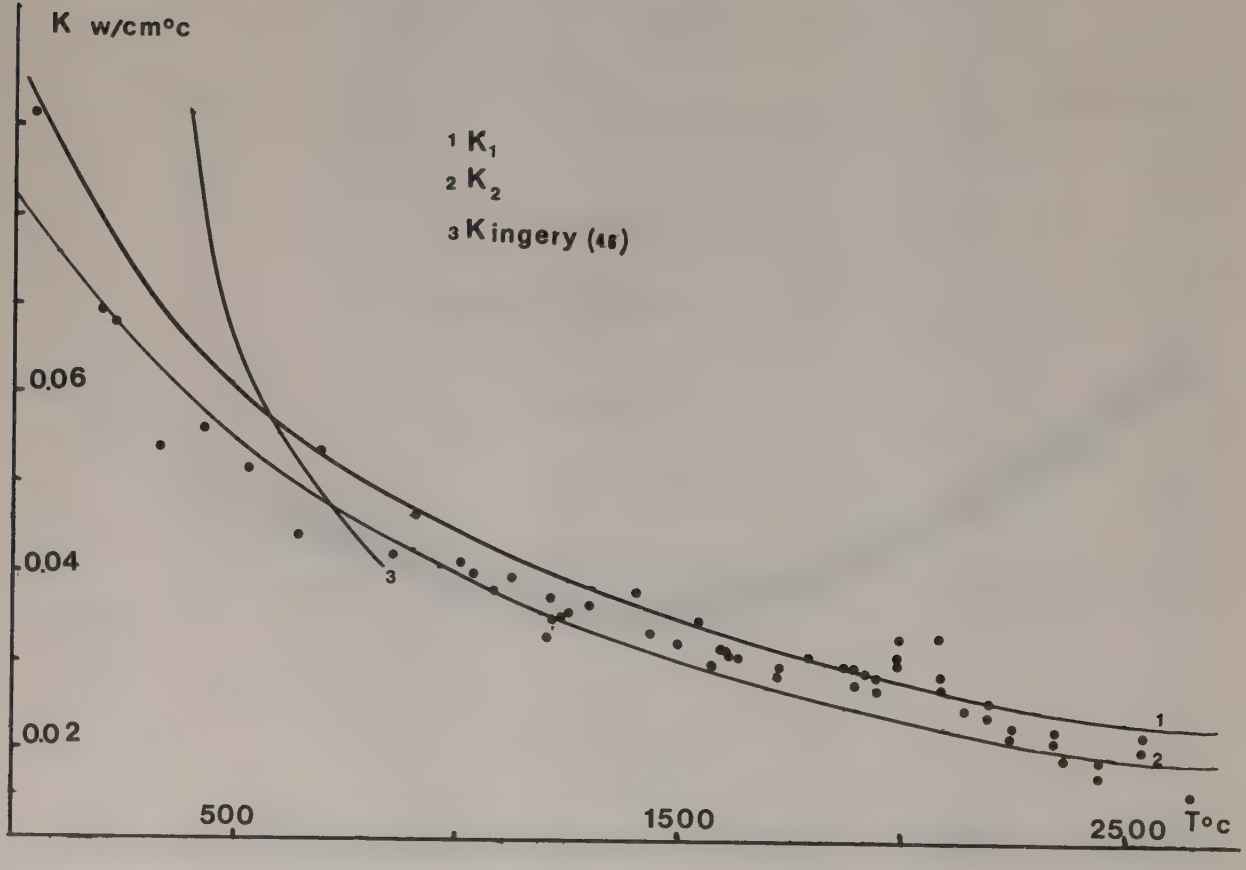


Figure 16 - ThO_2 (97.7 % dth)

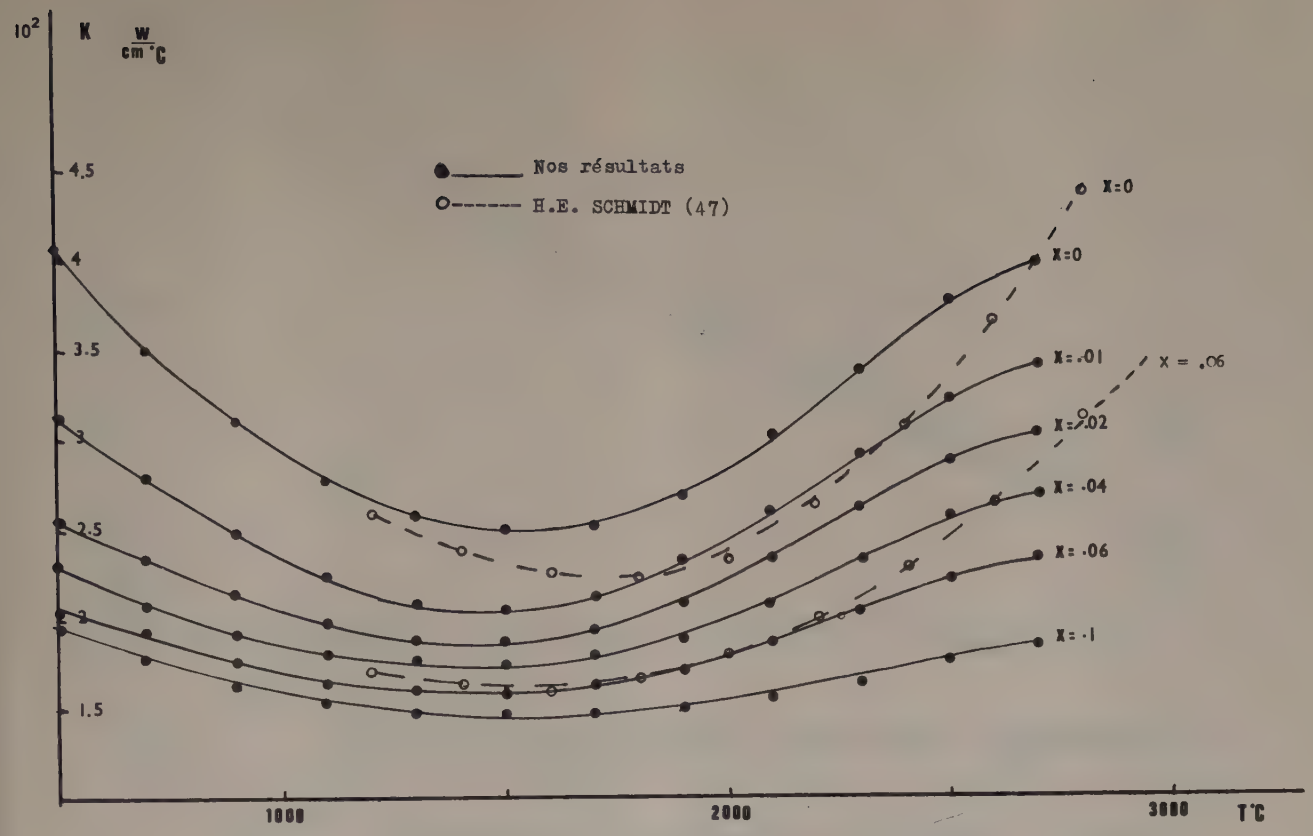


Figure 17 - Conductibilité thermique des oxydes mixtes à 20 % de Plutonium en fonction de la stoechiométrie.

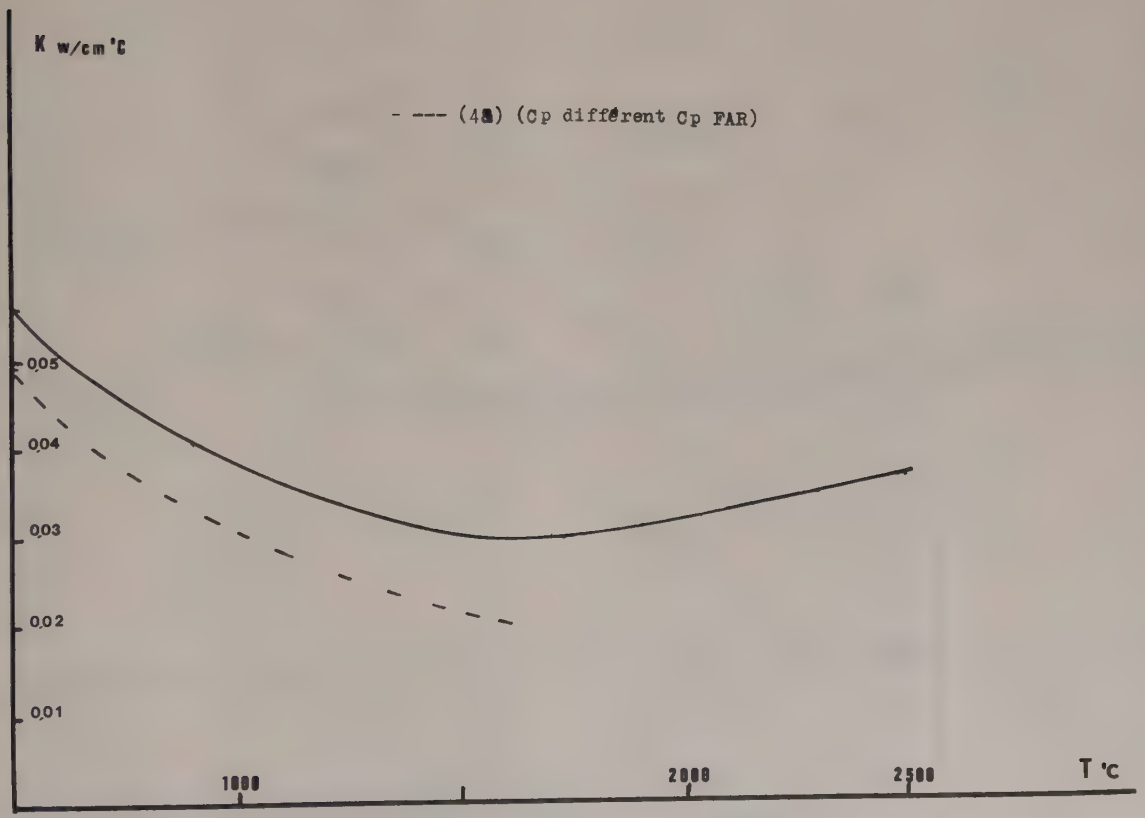


Figure 18 - – PuO FAR

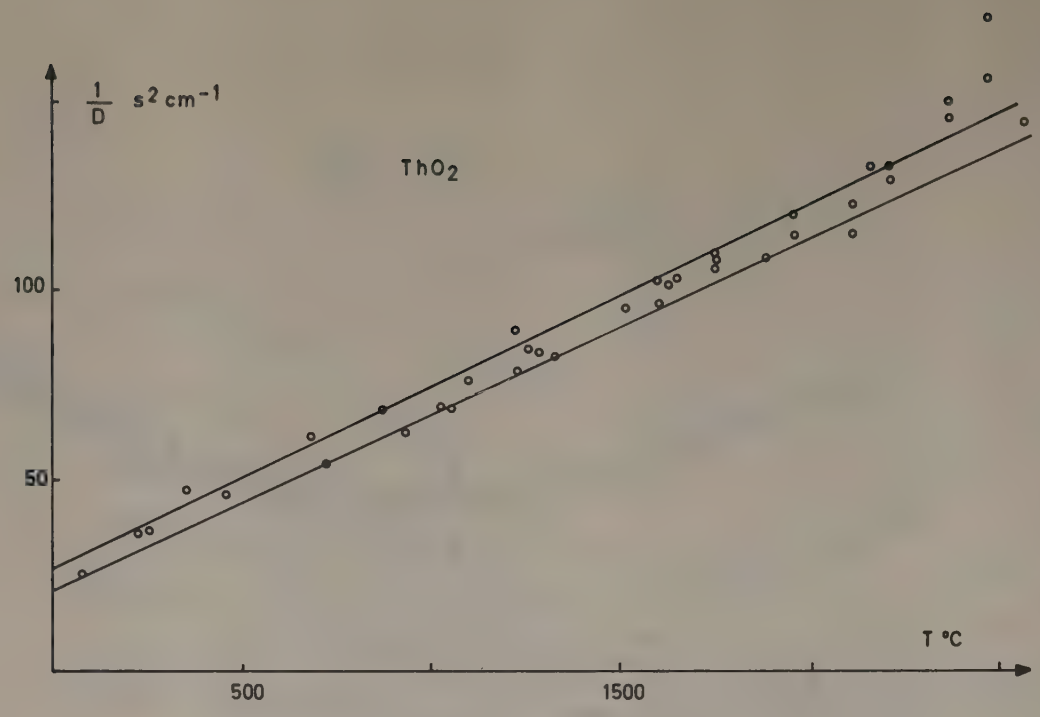


Figure 19 - Inverse de la diffusivité thermique de ThO_2.

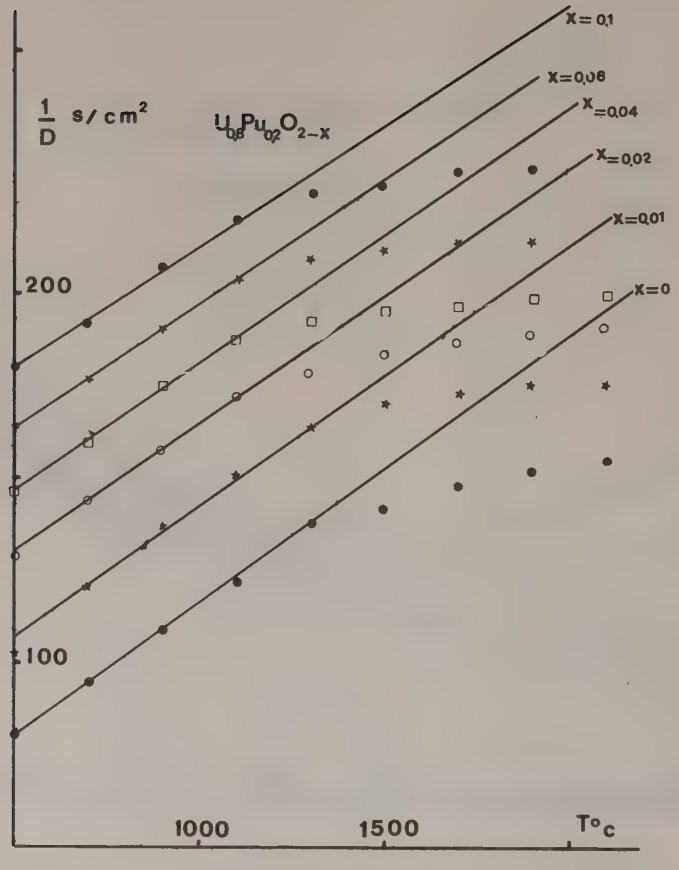


Figure 20 - Influence de la stoechiométrie sur la diffusivité thermique.

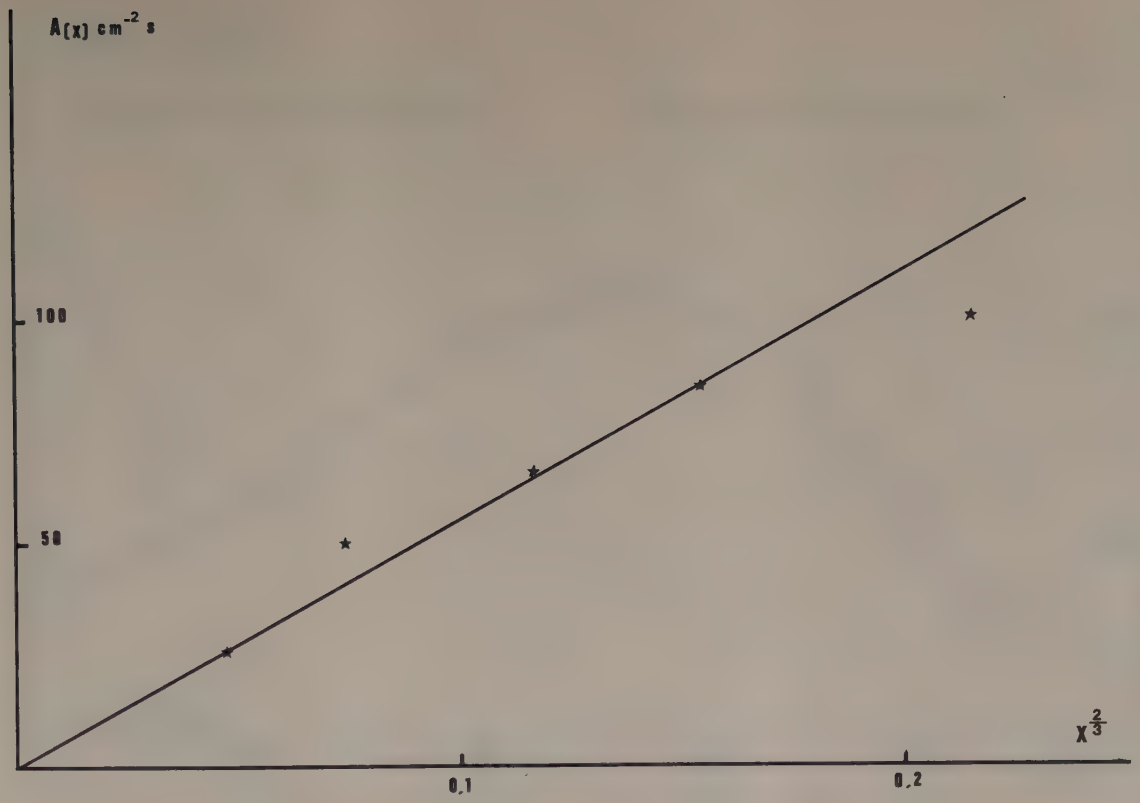


Figure 21 - Influence de la stoechiométrie sur la diffusivité thermique.

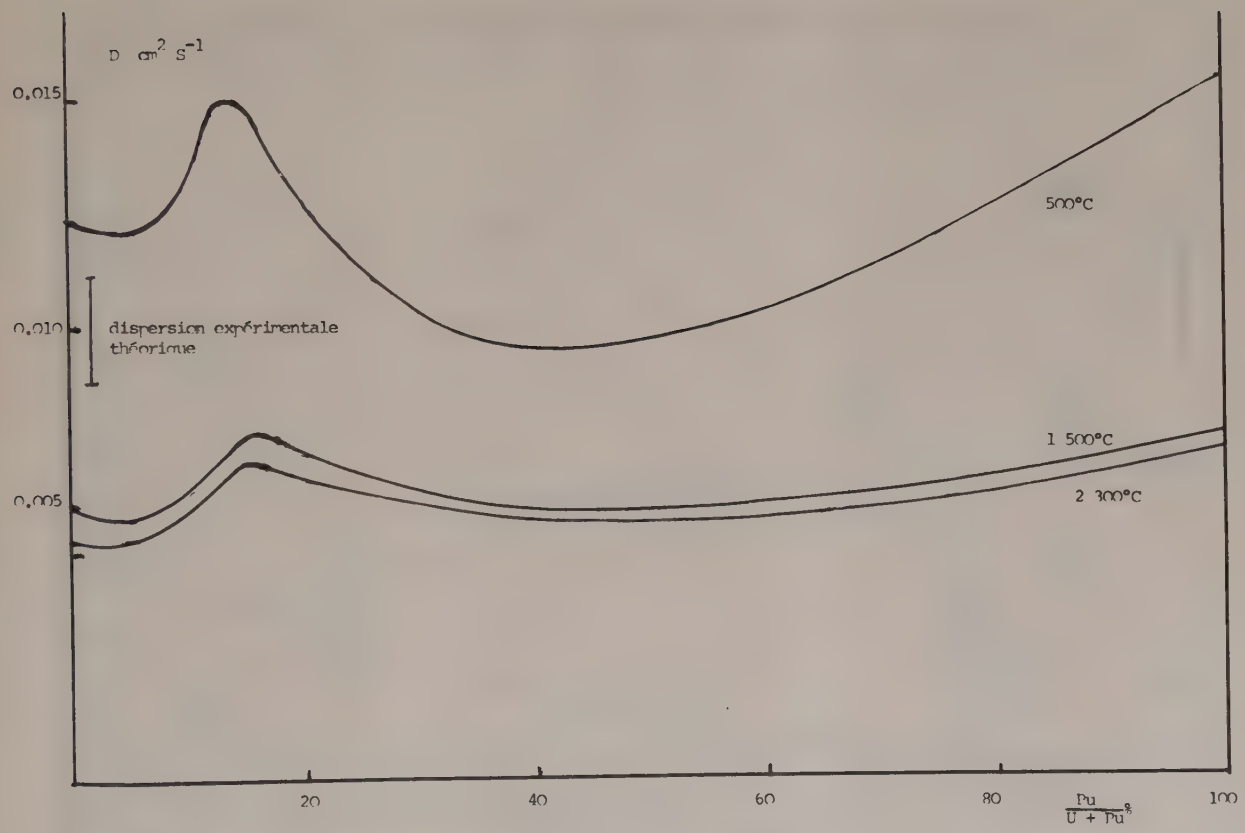


Figure 22 - $D = f\left(\frac{Pu}{U + Pu}\right)$

Influence de la teneur en Pu sur la diffusivité thermique

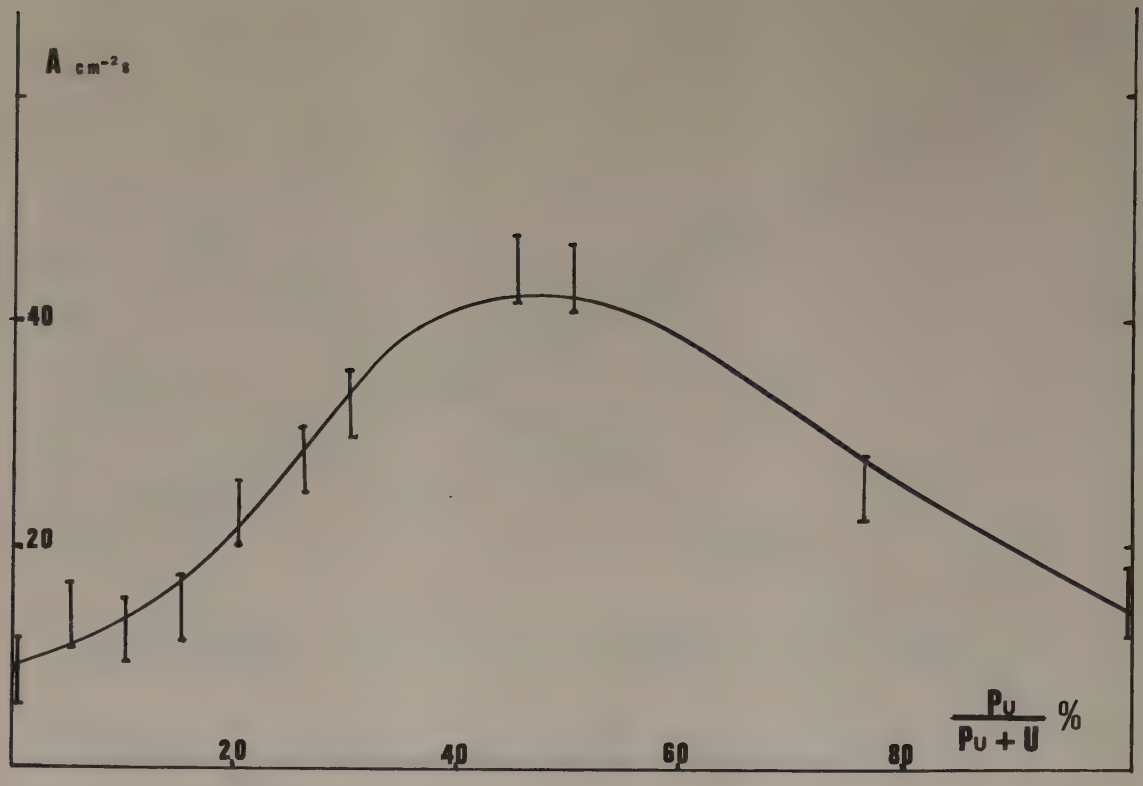


Figure 23 - Influence de la teneur en Pu sur la diffusivité thermique.

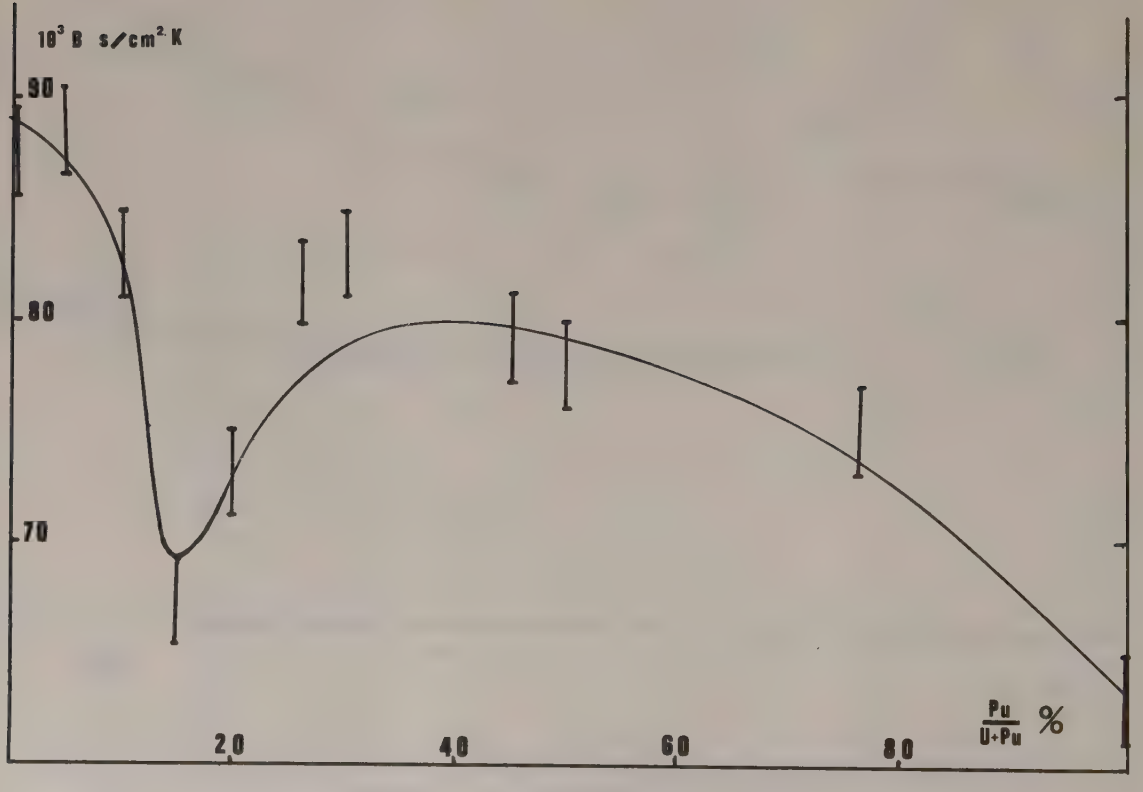


Figure 24 - Influence de la teneur en Pu sur la diffusivité thermique.

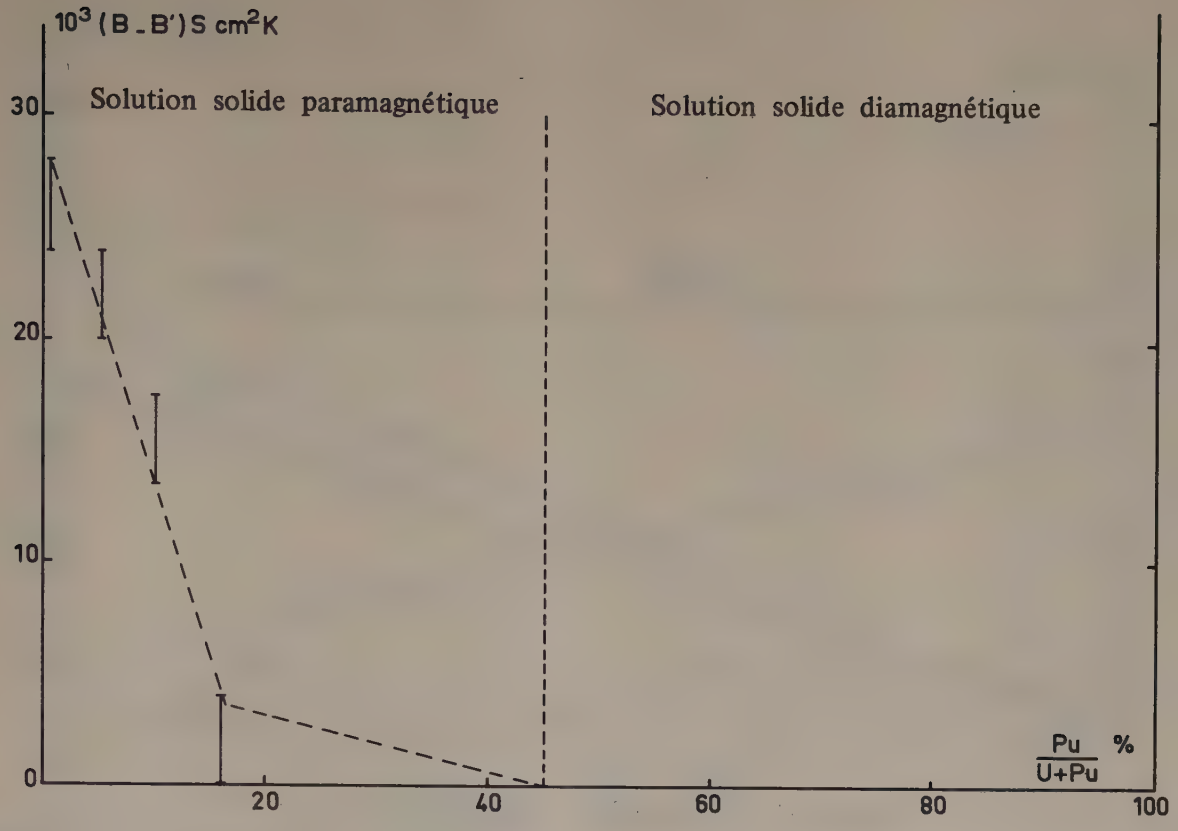


Figure 25 - Disparition du Paramagnétisme dans $UPuO_2$ (31)

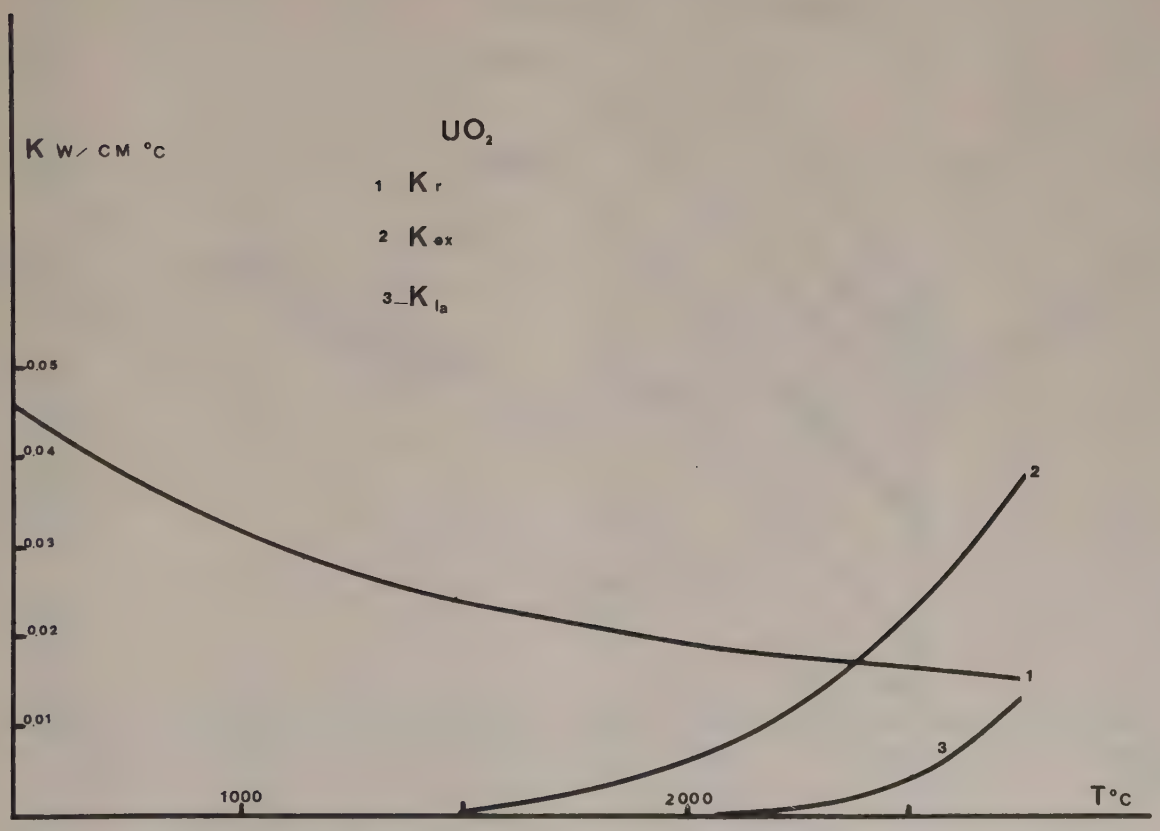


Figure 26 - Diverses contributions à la conductibilité thermique.

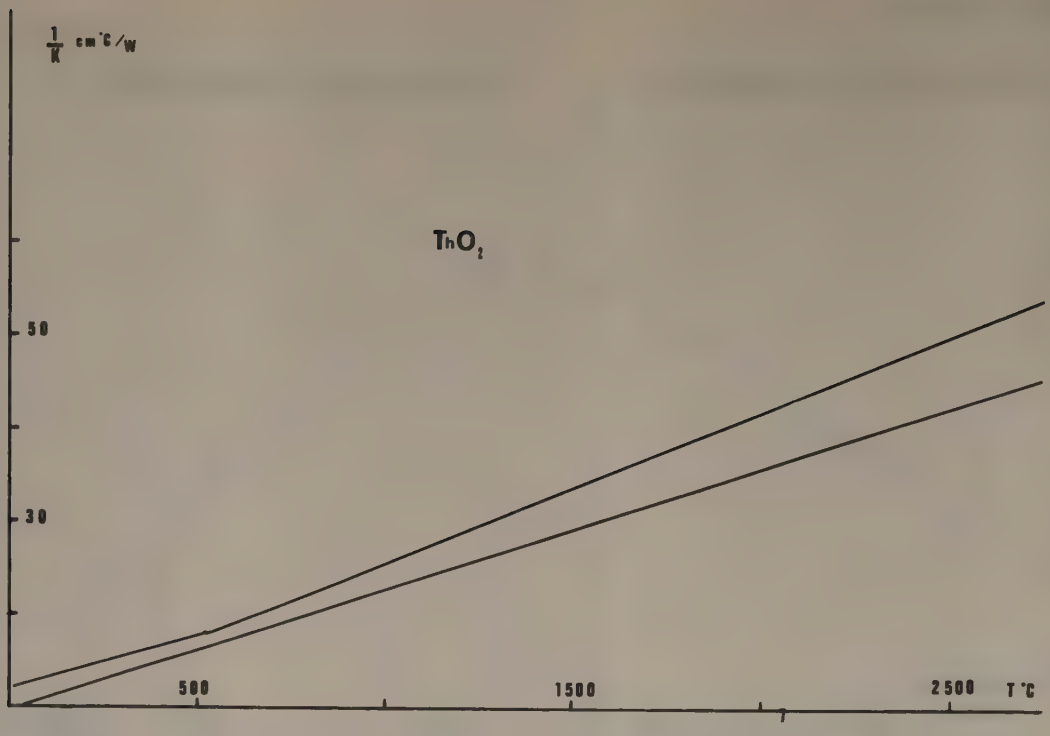


Figure 27 - Résistivité thermique de ThO_2.

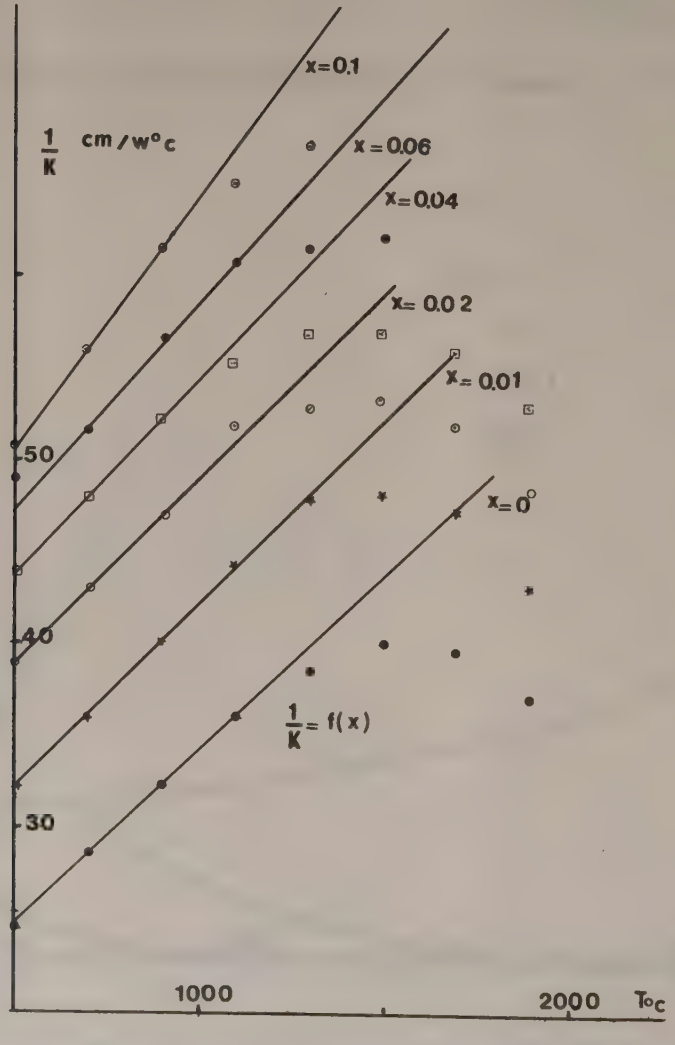
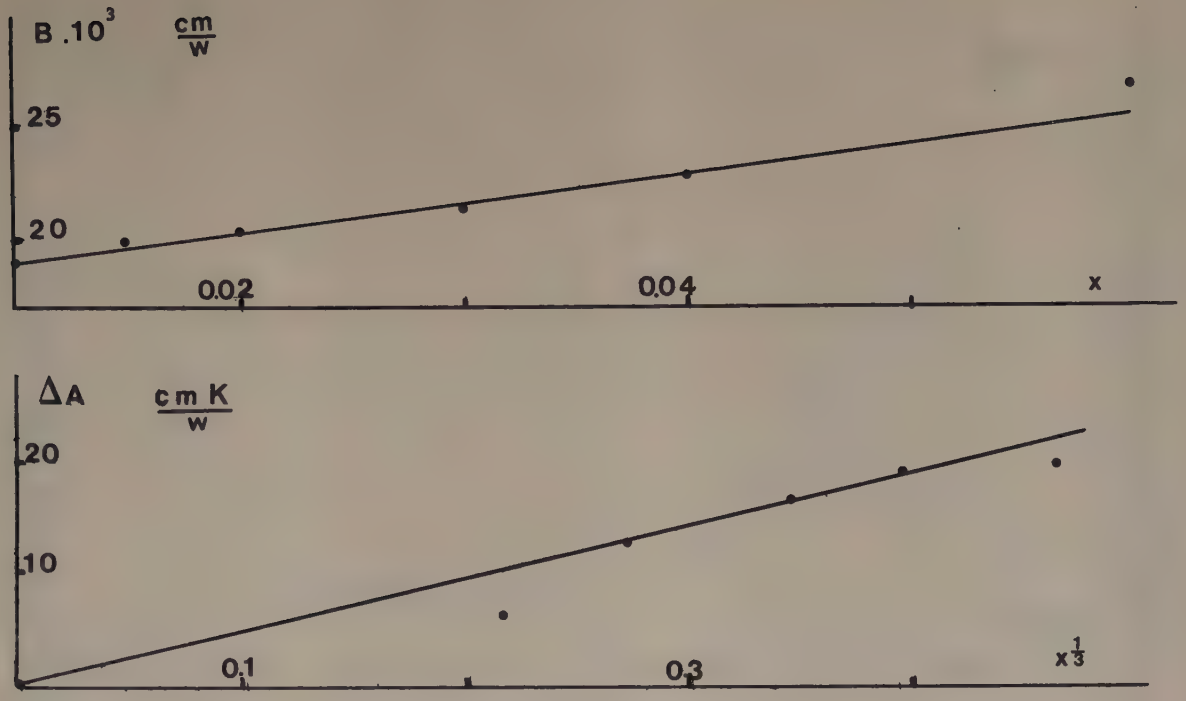


Figure 28 - Résistivité thermique des oxydes mixtes à 20 % de Plutonium en fonction de la stoechiométrie.



$$A = f(x)$$
$$B = g(x) \quad \text{de} \quad \frac{1}{K} = A + BT$$

Figure 29 - Influence de la stoechiométrie sur la conductibilité thermique ($U_{O.8}Pu_{O.2}O_{2-x}$)

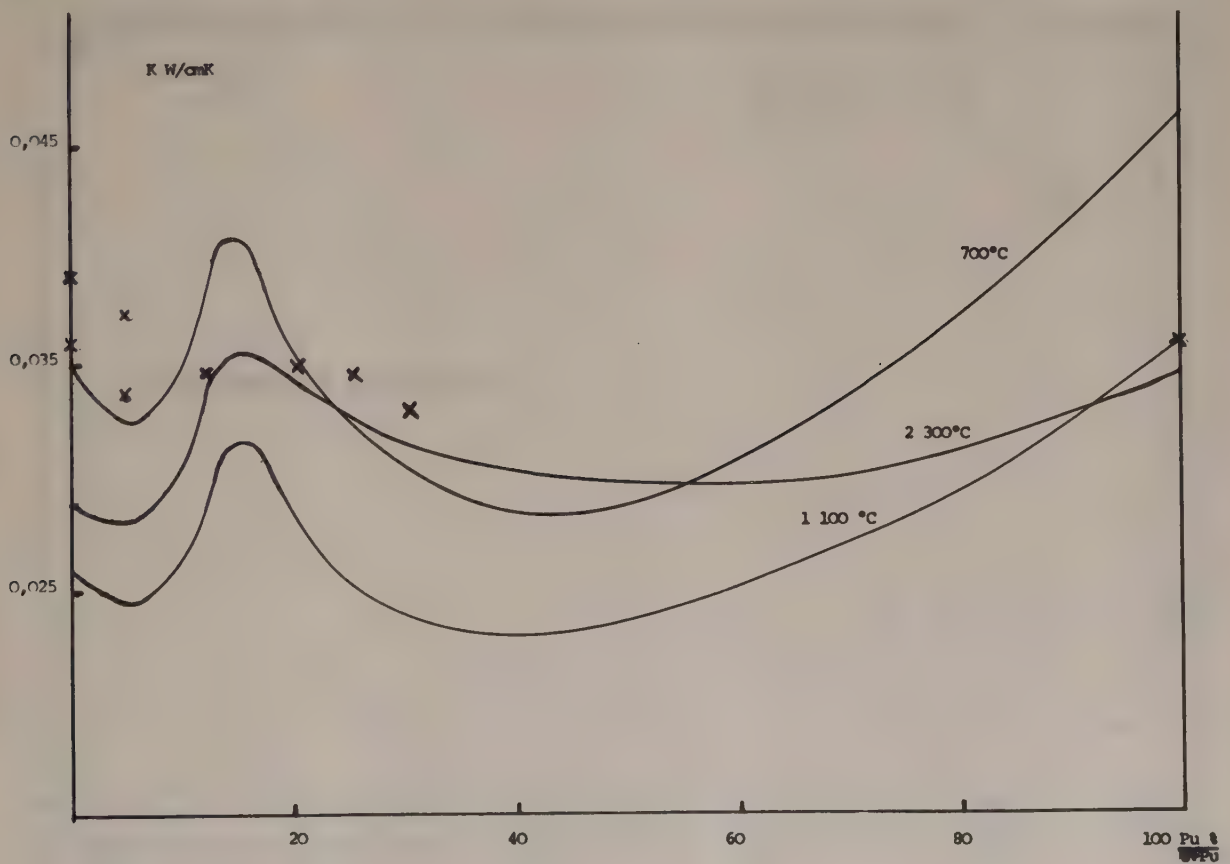


Figure 30 - Influence de la teneur en Pu sur la conductibilité thermique
x RL - GIBBY - 700°C [48]

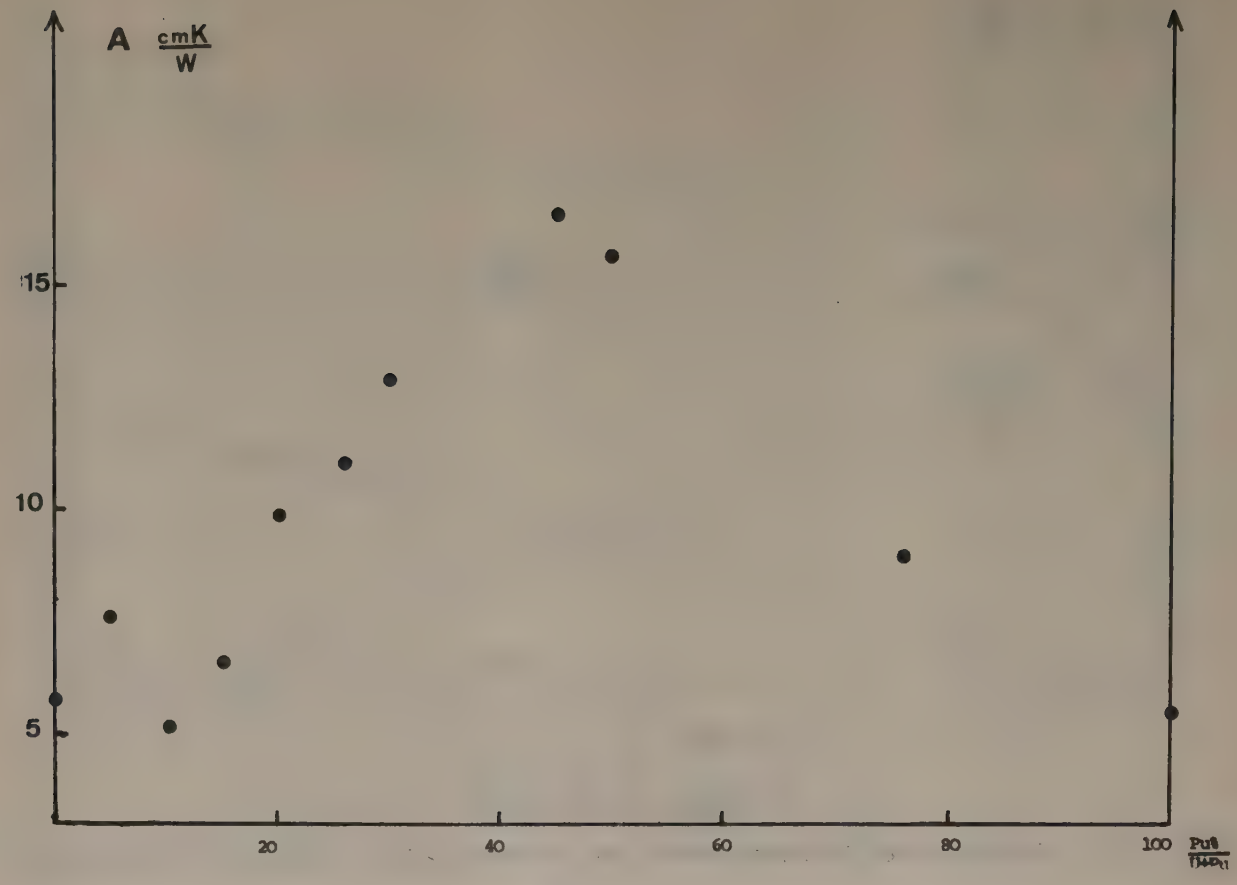


Figure 31 - Influence de la teneur en plutonium sur la conductibilité thermique

$$K_2 = \frac{1}{A + BT}$$

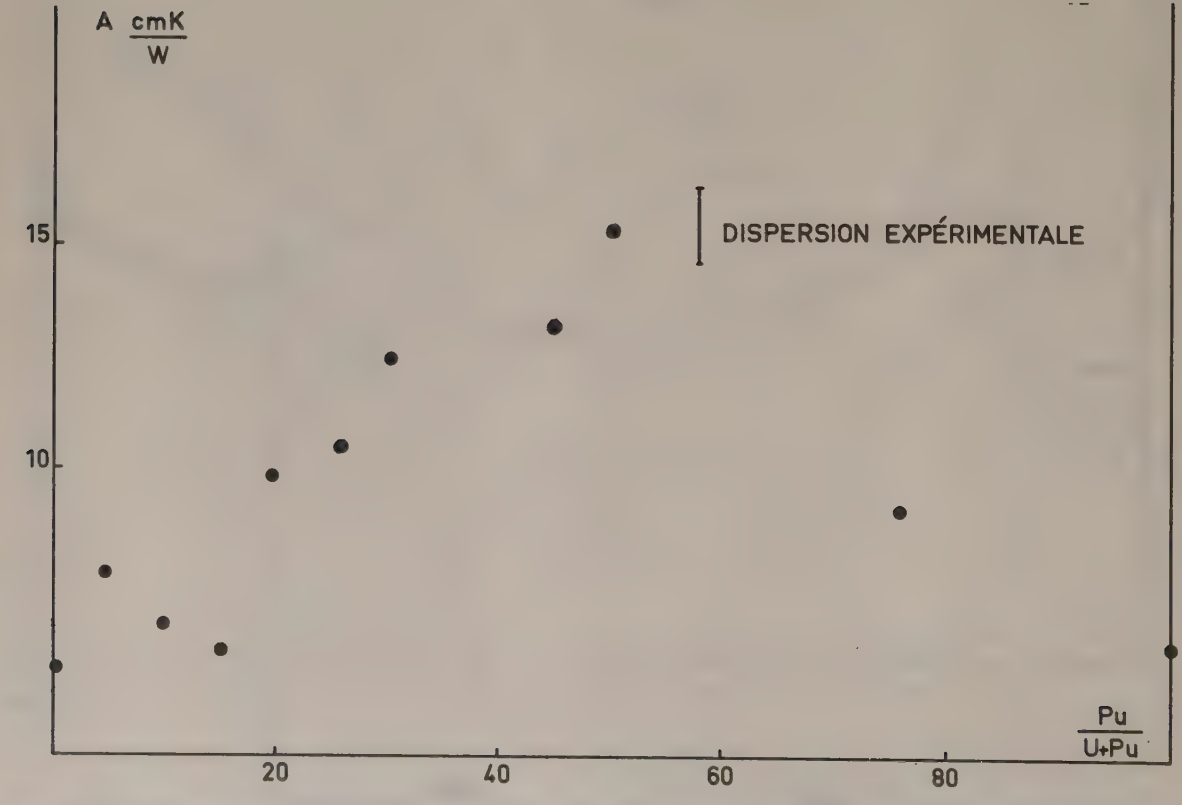


Figure 32 - Influence de la teneur en Pu sur les coefficients de la condition thermique.
1) Terme de réseau (impuretées)

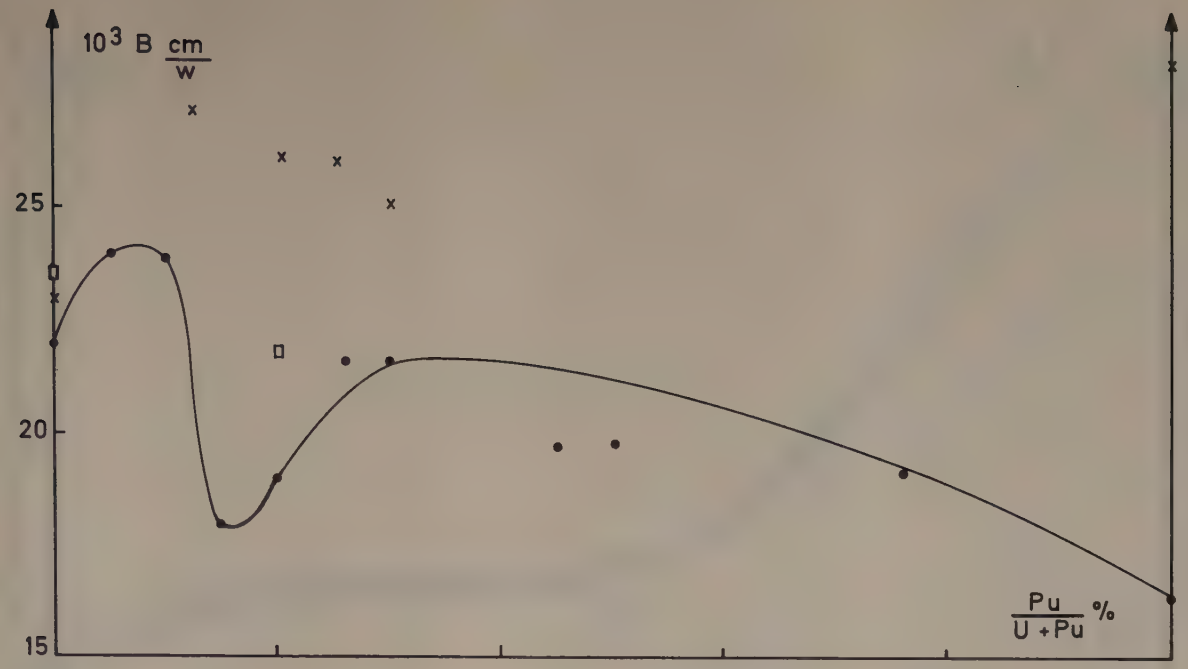


Figure 33 - Influence de la teneur en Pu sur la conductibilité thermique de réseau Therme de phonon.

x RL GIBBY (48) 97 % d th

□ HE SCHMIDT (47) 95 % d th

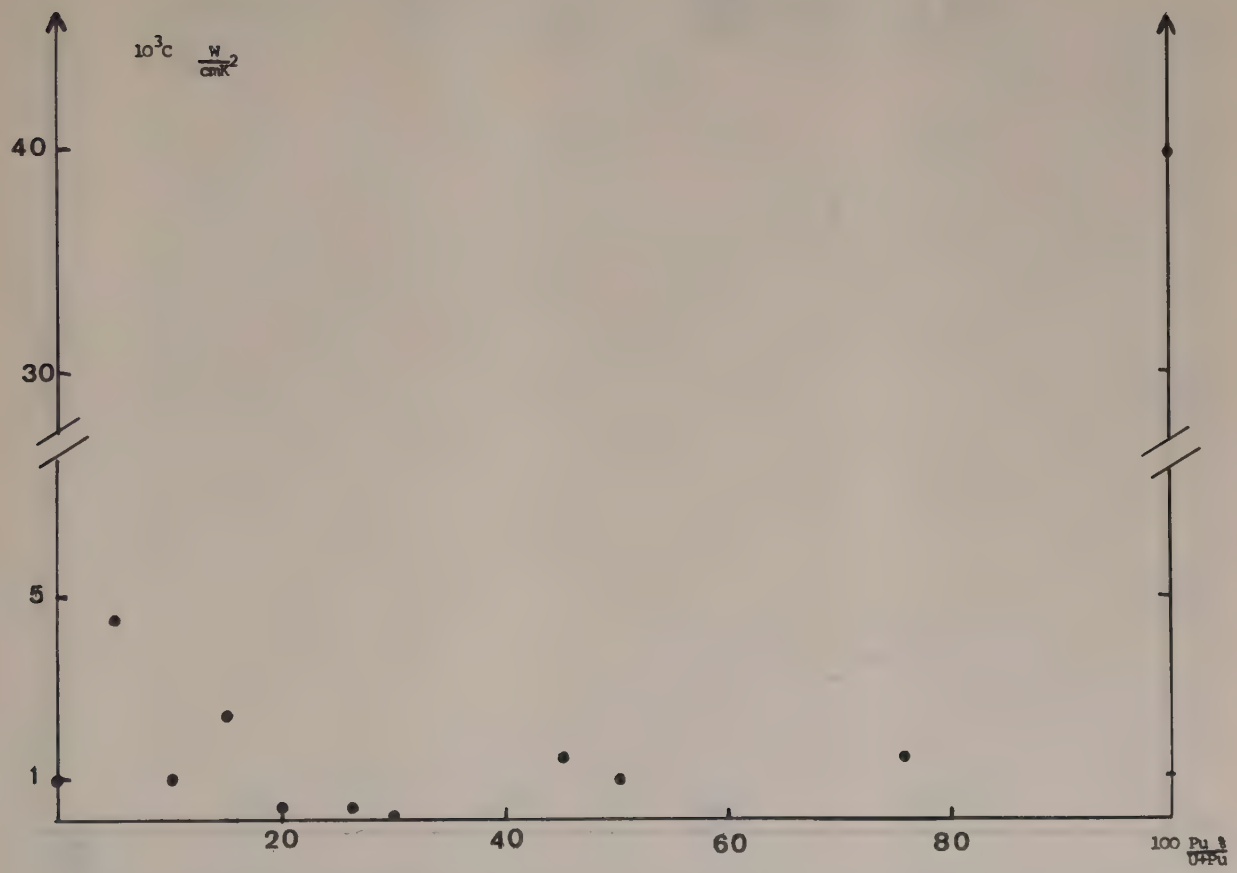


Figure 34 - Influence de la teneur en plutonium sur la conductibilité thermique

$$Ke = CT \exp - \frac{Ea}{kT}$$

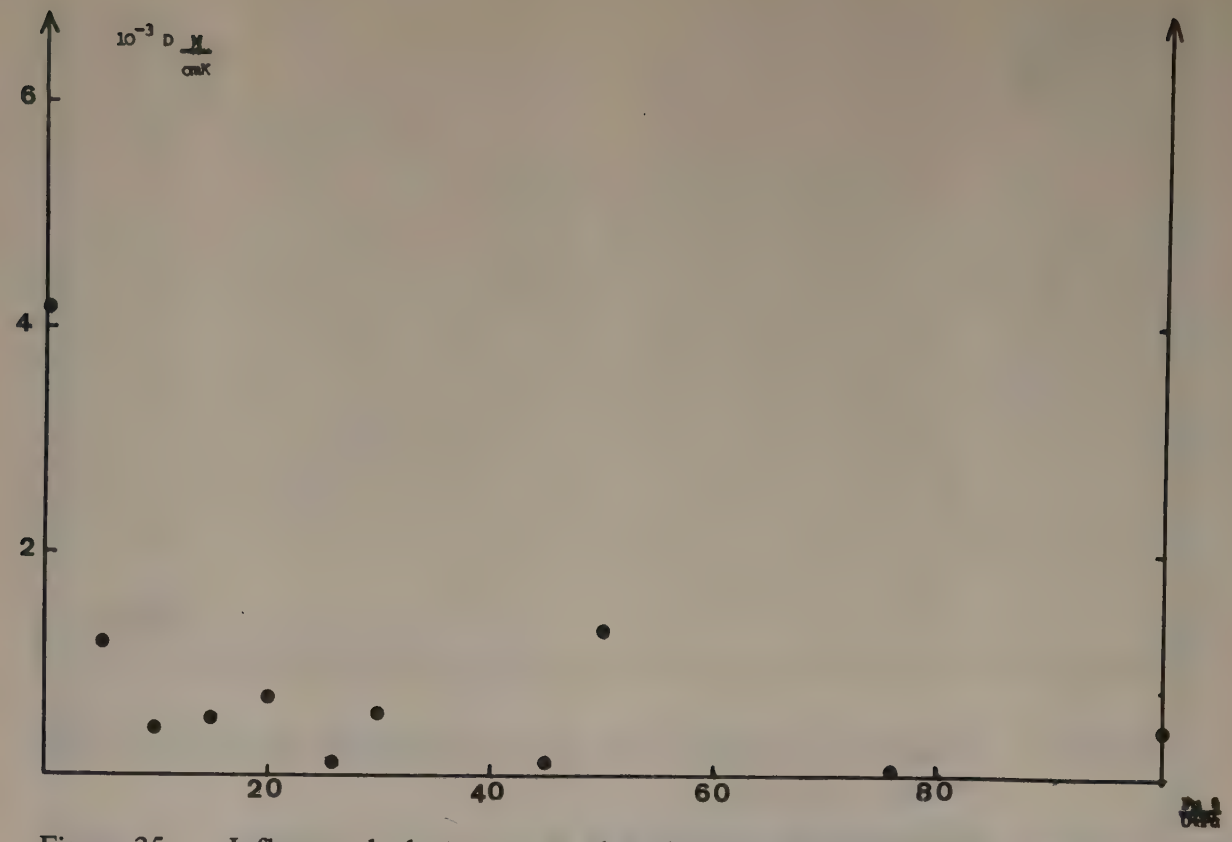


Figure 35 - Influence de la teneur en plutonium sur la conductibilité thermique

$$K_L = - D \exp - \frac{E_F}{kT}$$

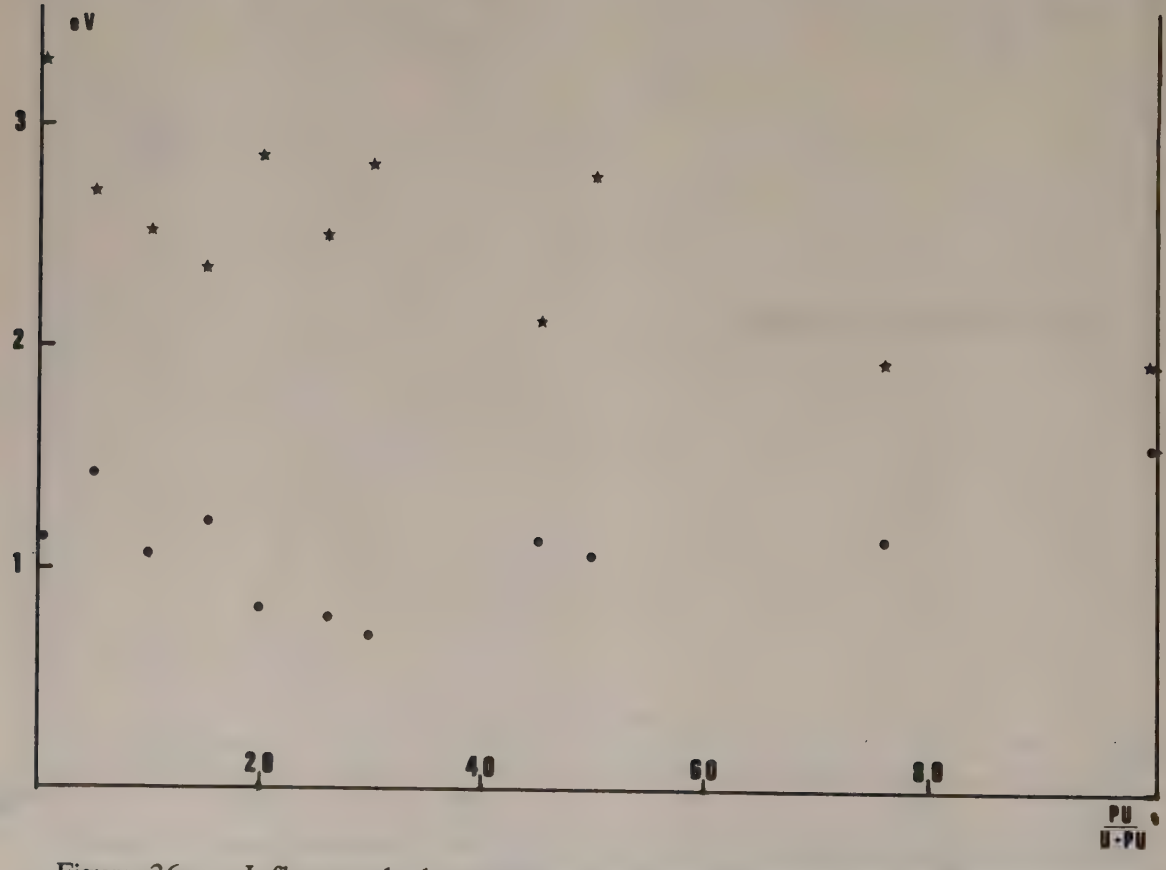


Figure 36 - Influence de la teneur en plutonium sur la conductibilité thermique

[★] Energie d'activation de Kl

[●] Energie d'activation de Ke

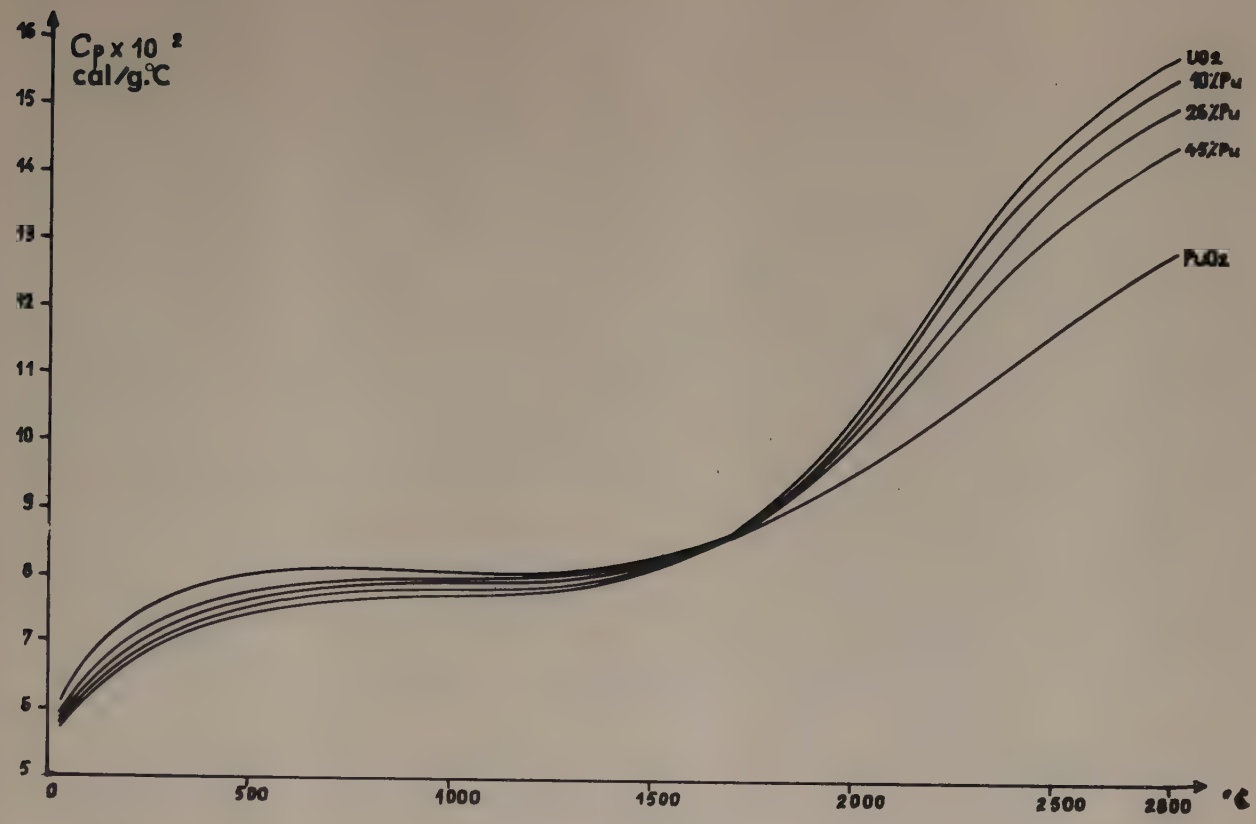


Figure 37 - Chaleur spécifique des oxydes mixtes $UPuO_2$.

Vu et approuvé

PARIS, le 6 juillet 1972

Le Président de l'Université de PARIS VI